

**Synthese chiraler Pentadienyl-Liganden
basierend auf dem Naturstoff (–)-Myrtenal
und deren Einsatz in der Koordinationschemie**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Ann Christin Fecker

aus Bremen

1. Referent:	Dr. Marc D. Walter
2. Referent:	Prof. Dr. Matthias Tamm
3. Referent	Prof. Dr. Sven Schneider
eingereicht am:	18.05.2015
mündliche Prüfung (Disputation) am:	02.10.2015

Druckjahr 2016

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

A. C. Fecker, A. Glöckner, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Synthesis and Coordination Chemistry of an Enantiomerically Pure Pentadienyl Ligand*“, *Organometallics* **2013**, 32, 874–884.

A. C. Fecker, B-F. Crăciun, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Synthesis and Coordination Chemistry of Pentadienyl Ligands Derived from (1R)-(-)-Myrtenal*“, *Organometallics* **2014**, 33, 3792–3803.

M. Reiners, A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Pentadienyl chemistry of the heavy alkaline-earth metals revisited*“, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 6614–6617.

A. C. Fecker, B.-F. Crăciun, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Synthesis and Characterization of N-Donor-Functionalized Enantiomerically Pure Pentadienyl Ligands Derived from (1R)-(-)-Myrtenal*“, *Organometallics* **2015**, 34, 146–158.

A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, N. Zhao, G. Zi, M. D. Walter, „*Preparation of enantiomerically pure open calcocene and strontocene complexes and their application in ring opening polymerizations of rac-lactide*“, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16325–16331.

Tagungsbeiträge

A. C. Fecker, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure Pentadienyl Systems and Their Coordination Chemistry*“ Winterschool on Molecular Chemistry, Pitztal, Österreich 2012.

A. C. Fecker, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure Pentadienyl Systems Based on (-)-Myrtenal*“, 11th Ferrocene Colloquium, Hannover, 2013 (Kurzvortrag).

A. C. Fecker, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure Pentadienyl Systems Based on (-)-Myrtenal*“, 9. Koordinationschemie-Treffen, Bayreuth, 2013.

A. C. Fecker, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure Pentadienyl Systems Based on (–)-Myrtenal*“, Tag der Chemie, Braunschweig, 2013.

A. C. Fecker, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Constrained Geometry Complexes Based on Enantiomerically Pure Pentadienyl Ligands*“, 2nd EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, Jerusalem, 2013.

A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Constrained Geometry Complexes Based on Enantiomerically Pure Pentadienyl Ligands*“, 16. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Bremen, 2013.

A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Synthesis and Coordination Chemistry of an Enantiomerically Pure Pentadienyl Ligand*“, 12th Ferrocene Colloquium, Innsbruck, 2014.

A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Application of Alkaline Earth Metals Compounds as Polymerization Catalysts*“, 41st International Conference on Coordination Chemistry“, Singapur, 2014 (Kurzvortrag).

A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Rare Earth Metal Complexes with Linked Amido-Pentadienyl-Ligands and their Use as Constrained Geometry Catalysts*“, 17. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Rostock, 2014.

Posterbeiträge

A. C. Fecker, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure Pentadienyl Systems Based on (–)-Myrtenal*“, 10th Ferrocene Colloquium, Braunschweig, 2012.

A. C. Fecker, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure Pentadienyl Systems Based on (–)-Myrtenal*“, 8. Koordinationschemie-Treffen, Dortmund, 2012.

A. C. Fecker, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure Pentadienyl Systems Based on (–)-Myrtenal*“, XXV. International Conference on Organometallic Chemistry, Lissabon 2012.

A. C. Fecker, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure Pentadienyl Systems Based on (–)-Myrtenal*“, 11th Ferrocene Colloquium, Hannover, 2013.

A. C. Fecker, B.-F. Crăciun, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Enantiomerically Pure N-Donor Functionalized Pentadienyl Complexes Based on (-)-Myrtenal*“, 10. Koordinationschemie-Treffen, Kaiserslautern, 2014.

A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Application of Alkaline Earth Metals Compounds as Polymerization Catalysts*“, 41st International Conference on Coordination Chemistry“, Singapur, 2014.

A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Rare Earth Metal Complexes with Linked Amido-Pentadienyl-Ligands and their Use as Constrained Geometry Catalysts*“, 17. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Rostock, 2014.

A. C. Fecker, M. Kreye, M. Maekawa, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Organometallic Research-Workgroup Walter, A Short Prospect*“, 5. Braunschweiger Jungchemiker Tagung, Braunschweig, 2014.

A. C. Fecker, M. Kreye, M. Reiners, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, „*Organometallic Research-Workgroup Walter, A Short Prospect*“, 6. Braunschweiger Jungchemiker Tagung, Braunschweig, 2015.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2011 bis Mai 2015 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter Anleitung von Dr. Marc D. Walter angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich allen voran bei meinem Doktorvater Herrn Dr. Marc D. Walter bedanken, der es mir ermöglicht hat in seinem Arbeitskreis diese Dissertation anzufertigen. Seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft, seine Ermutigungen und das mir entgegengebrachte Vertrauen waren die Grundlage, auf welche diese Dissertation aufbaute.

Bei Herrn Prof. Dr. Matthias Tamm möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Mein herzlichster Dank geht ebenfalls an die gesamten Analytikabteilungen und allen Mitarbeitern der Werkstätten. Insbesondere bei Herrn Prof. Peter G. Jones und den Kristallographen bedanke ich mich für das Lösen zahlreicher Kristallstrukturen.

Für die katalytischen Untersuchungen geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Guofu Zi und seine Mitarbeitern an der *Beijing Normal University* in China.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Walter, Markus Kreye und Matthias Reiners, sei für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die ständige Motivation und die gemeinsame Laborzeit gedankt. Mein spezieller Dank gilt an dieser Stelle auch meinem Bürokollegen Daniel Melcher und den ehemaligen Mitarbeitern Bogdan-Florin Crăciun, Dr. Alexander Petrov, Dr. Andreas Glöckner, Dr. Birte Feldscher, Dr. Eileen Theuergarten, Dr. Jason Runyon, Dr. Miyuki Maekawa und Dr. Sergej Lysenko.

Außerordentlich dankbar bin ich der Strauß & Lemke GmbH, insbesondere der Pantone Crew (Tim Lemke, Stefanie Boafu, Tim und Nele Pinnisch, Mira Fuhrmann und Hanna Gäde), die mich auf meinem Lebensabschnitt in Braunschweig begleitet und stets gute Laune verbreitet haben.

Ein ganz besonderer und liebevoller Dank geht an Norman Kaufmann, der mir während des Zusammenschreibens sehr viel Kraft gegeben hat und stets an mich glaubte.

Mein allerherzlichster Dank gilt schließlich meiner Familie. Aus tiefstem Herzen danke ich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten, mich währenddessen immer unterstützten und mir liebevoll zur Seite standen.

*Für meine Eltern
und
Norman*

Verzeichnis der Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

18K6	18-Krone-6-Ether
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
<i>c.</i>	<i>centroid</i>
CHT	Cycloheptatrienyl-Ligand
<i>CGC</i>	<i>Constrained Geometry Catalyst</i>
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienylanion
Cp*	Pentamethylcyclopentadienylanion
Cp'	Tri- <i>tert</i> -butyl-Cyclopentadienylanion
d	deutert
DFT	Dichte Funktional Theorie
<i>ee</i>	<i>enantiomeric excess</i>
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
H1- <i>endo</i>	<i>endocyclic proton</i>
H1- <i>exo</i>	<i>exocyclic proton</i>
HMDS	Hexamethyldisilazid
Ind	Indenylanion
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butoxid
KO ^t Pe	Kalium- <i>tert</i> -pentoxid
K-Pdl	Kalium-Pentadienid
KZ	Koordinationszahl
L	neutraler Ligand
M	Molar
Me	Methyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NEt ₂	Diethylaminorest

NMe ₂	Dimethylaminorest
N ^t Bu	<i>tert</i> -Butylamidorest
PdI	Pentadienylanion
<i>pl.</i>	<i>plane</i>
Ph	Phenyl
<i>rac</i>	<i>racemic</i>
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
^t Bu	tetiäre Butylgruppe
tmeda	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilan
R	organischer Rest
<i>s</i>	<i>single</i>
SE	Seltenerdmetall
SiMe ₂	Dimethylsilylgruppe
X	anionischer Ligand

Abkürzungen für die Beschreibung der NMR-spektroskopischen Daten

br	breit
d	Dublett
„d“	virtuelles Dublett
ddd	Dublett von Dublett von Dubletts
ddt	Dublett von Dublett von Tripletts
dq	Dublett von Quartetts
dt	Dublett von Tripletts
m	Multiplett
q	Quartett
<i>ppm</i>	<i>parts per million</i>
s	Singulett
„s“	virtuelles Singulett
sept.	Septett
t	Triplett

Erläuterungen

- Lösungsmittelmoleküle, die an ein Metallatom koordinieren, werden mit Kleinbuchstaben gekennzeichnet (z.B. thf, hmds).
- Englische Wörter werden in kursiver Schriftweise dargestellt.
- Im ersten Teil der Arbeit (Seite 1–112) werden die literaturbekannten Verbindungen mit römischen Zahlen und lateinischen Kleinbuchstaben gekennzeichnet.
- Im zweiten Teil der Arbeit (Seite 113–185) werden die literaturbekannten Verbindungen mit lateinischen Großbuchstaben und arabischen Zahlen gekennzeichnet.
- Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen werden mit der Ligandennummer und dem jeweiligen Metallatom gekennzeichnet.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Chirale Metallorganyle	1
1.2 Cyclopentadienyl-Komplexe	4
1.3 Chirale Cyclopentadienyl-Komplexe	5
2 Zielsetzung	9
3 Ergebnisse und Diskussion Teil 1	12
3.1 Enantiomerenreine 1,3-Pentadiene	12
3.2 Alkalimetall-Pentadienide	15
3.2.1 Enantiomerenreine Pentadienide	16
3.2.2 18-Krone-6-Ether-Komplexe	20
3.3 Erdalkalimetall-Komplexe	24
3.3.1 Offene Erdalkalimetall-Metallocene	25
3.3.2 Erdalkalimetall-Verbindungen in der Katalyse	34
3.3.2.1 Polymerisation von <i>rac</i> -Lactid	38
3.4 Seltenerdmetall-Komplexe	41
3.4.1 Offene Seltenerdmetall-Metallocene	43
3.4.2 Offene Seltenerdmetall-Metallocene der frühen seltenen Erden (La-Nd)	44
3.4.2.1 Berechnung von paramagnetischen NMR Resonanzen	50
3.4.3 Offene Seltenerdmetall-Metallocene der späten seltenen Erden (Y, Lu)	52
3.5 Bindungseigenschaften der Pentadienyl-Liganden	56
3.5.1 Halboffene Ferrocene	57

3.5.2 Halboffene Ruthenocene	62
3.6 Flexibilität der Pentadienyl-Liganden	66
3.6.1 Heteroleptische Iridium(I)- und Rhodium(I)-Pentadienyl-Komplexe	67
3.6.2 Reaktivität der Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe	71
3.6.3 Heteroleptische Rhodium(III)-Pentadienyl-Komplexe	73
3.7 Einfluss der Oxidationsstufe des Metalls auf Pentadienyl-Komplexe	76
3.7.1 Halboffene Trozircene	78
3.7.2 Halboffene Trozircen-Addukte	88
4 Zusammenfassung und Ausblick	92
5 Literaturverzeichnis	99
6 Ergebnisse und Diskussion Teil 2	113
6.1 Historische Entwicklung der Polymerisationskatalysatoren	113
6.2 <i>Constrained Geometry Catalysts</i>	114
6.2.1 Modifikation der Donorfunktion D	115
6.2.2 Modifikation der π -Donoreinheit	116
6.2.2.1 Silylpentadiene	117
6.2.2.2 Enantiomerenreine Aminosilylpentadiene	119
6.2.2.3 Aminosilylpentadienide	122
6.2.2.4 Enantiomerenreine Amino- und Amidosilylpentadienide	123
6.2.2.5 18-Krone-6-Ether-Komplexe	126
6.2.3 Modifikation des Metallatoms	130
6.2.3.1 Offene <i>Constrained Geometry</i> Zirkonium-Komplexe	132

6.2.3.2 Offene <i>Constrained Geometry</i> Übergangsmetall-Komplexe (Ti, V, Cr)	137
6.2.3.3 <i>Constrained Geometry</i> Seltenerdmetall-Komplexe	146
6.2.3.4 Offene <i>Constrained Geometry</i> Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe	147
6.2.3.5 Offene <i>Constrained Geometry</i> Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe (Y-Tm)	149
6.2.3.6 Offene <i>Constrained Geometry</i> Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe (La-Nd)	155
6.2.4 Hexamethyldisilazid als Reaktivfunktion	161
6.2.4.1 Offene <i>Constrained Geometry</i> Seltenerdmetall-HMDS-Komplexe	162
6.2.5 Tetrahydridoborat als Reaktivfunktion	168
6.2.5.1 Offene <i>Constrained Geometry</i> Seltenermetall-BH ₄ -Komplexe	169
7 Zusammenfassung und Ausblick	174
8 Literaturverzeichnis	179
9 Experimenteller Teil	186
9.1 Allgemeine Arbeitstechniken	186
9.2 Allgemeine Messtechniken	186
9.3 Chemikalien und Ausgangsmaterialien	188
9.4 Synthesevorschriften	189
9.4.1 Wittigsalze	189
9.4.2 Ligandensynthese	189
9.4.2.1 Enantiomerenreine 1,3-Pentadiene	189
9.4.2.2 Enantiomerenreine Kalium-Pentadienide	192
9.4.2.3 Enantiomerenreine Aminosilylpentadiene	194
9.4.2.4 Enantiomerenreine Kalium-Amino- und Dikalium-Amidosilylpentadienide	199

9.4.3 Komplexsynthese	204
9.4.3.1 18-Krone-6-Ether-Komplexe	204
9.4.3.2 Offene Erdalkalimetall-Metallocene	206
9.4.3.3 Offene Seltenerdmetall-Metallocene	208
9.4.3.4 Halboffene Metallocene	210
9.4.3.5 Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe	213
9.4.3.6 Hydrierung von Cyclooctadien-Pentadienyl-Komplexen	216
9.4.3.7 Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexe	216
9.4.3.8 Offene Übergangsmetall-Metallocene	223
9.4.3.9 Offene <i>Constrained Geometry</i> Seltenerdmetall-Komplexe	227
10 Literaturverzeichnis	232
11 Kristallographischer Anhang	233

1 Einleitung

1.1 Chirale Metallorganyle

Der Einsatz chiraler Metallorganyle in der asymmetrischen Synthese organischer Moleküle hat in den letzten Jahren einen immer größer werdenden wissenschaftlichen, aber auch industriellen Stellenwert erlangt.^[1a-e] Unter der Begrifflichkeit „asymmetrischen Synthese“ wird dabei die gezielte Herstellung von Molekülen verstanden, die über mindestens ein stereogenes Zentrum verfügen, welches eine definierte absolute Konfiguration aufweist. Der Metallkomplex an sich nimmt dabei die Funktion eines homogenen Katalysators ein, während die sterischen Eigenschaften der Ligandensysteme im Wesentlichen für die chirale Induktion auf die jeweils eingesetzten Substratmoleküle verantwortlich sind. In diesem Zusammenhang besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von Knowles, Noyori und Sharpless, die im Jahre 2001 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet worden sind.

Knowles und Noyori erhielten den Nobelpreis für die einzigartige Entwicklung von chiralen Hydrierkatalysatoren.^[2a,2b] Pioniere auf dem Gebiet der enantioselektiven Hydrierung prochiraler Olefine waren Knowles^[3] und Horner.^[4a,4b] Ausgehend von dem bereits 1965 durch Wilkinson *et al.* veröffentlichten Rhodiumkomplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ^[5a,5b] erkannten sie unabhängig voneinander, dass durch geeignete Modifikation des achiralen Triphenylphosphinliganden (PPh_3) enantioselektive Hydrierungen möglich sind, insofern die dazu verwendeten Rhodiumkomplexe über ein Chiralitätszentrum verfügen. Anstelle des PPh_3 -Liganden setzen sie hierzu zunächst Methylphenylpropylphosphin ein, in dem das Phosphoratom eine (*S*)-Konfiguration besitzt. Ausgehend von $[\text{RhCl}((\text{S})\text{-PPhMePr})_3]$ konnten bei der Hydrierung von Styrolderivaten erstmals *ee*-Werte (*engl. enantiomeric excess*, Abk.: *ee*) bis zu 15% realisiert werden. Eine deutlich bessere chirale Induktion auf die zu hydrierenden Substrate ist durch die Verwendung von chiralen Bisphosphinen, wie (*R,R*)-Bis((2-methoxyphenyl)phenylphosphino)ethan (DIPAMP, Abbildung 1), erreicht worden. Mit Hilfe des kationischen Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]^+$ konnte Knowles beispielsweise die Herstellungsweise des pharmazeutischen Wirkstoffs L-DOPA, welcher noch heute zur Behandlung gegen die Parkinson Krankheit eingesetzt wird, beträchtlich verbessern (*US-Firma Monsanto*).^[6] Während diese beiden P-Ligandensysteme über stereogene Zentren an den Phosphoratomen verfügen, konnten Kagan *et al.*^[7] bereits 1971 zeigen, dass sich die Chiralität der Liganden ebenfalls in dem Kohlenstoffgerüst befinden kann. Ein Beispiel hierfür stellt das (*R,R*)-DIOP-

System dar.

Die heutzutage jedoch am häufigsten eingesetzten Bisphosphine sind die im Jahre 1980 von Noyori *et al.* publizierten (*S*)- und (*R*)-2,2'-Diphenylphosphino-1,1'-binaphthyle ((*S*)- sowie (*R*)-BINAP, Abbildung 1), die jeweils über eine axiale Chiralität verfügen.^[8a,8b] Ursprünglich wurden beide Ligandensysteme in der Rhodium(I)-katalysierten, asymmetrischen Synthese von enantiomerenreinen α -Aminosäuren eingesetzt.^[9a,9b] Durch geeignete Modifikation des BINAP-Grundgerüsts konnten im Laufe der letzten Jahre, insbesondere unter Verwendung von Ru(II) als Metallzentrum, neben der enantioselektiven Hydrierung funktionalisierter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen,^[10a,10b] ebenfalls enantioselektive Reduktionen von Carbonyl-^[8b,11] und Iminfunktionen^[12] zu den entsprechenden Produkten durchgeführt werden. Zu einer der bahnbrechendsten Entdeckung gehört die enantioselektive Darstellung des entzündungshemmenden Wirkstoffs Naproxen ((*S*)-(+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionsäure), welcher ausgehend von der 2-(6'-Methoxy-2'-naphthyl)-propensäure unter Verwendung von $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CMe})_2\{(\text{S})\text{-BINAP}\}]$ mit 97% *ee* zu dem gewünschten Enantiomer hydriert wird.^[13] Die US-Firma Monsanto reichte diesbezüglich mehrere Patente Anfang der 1990er Jahre ein.^[14a-c]

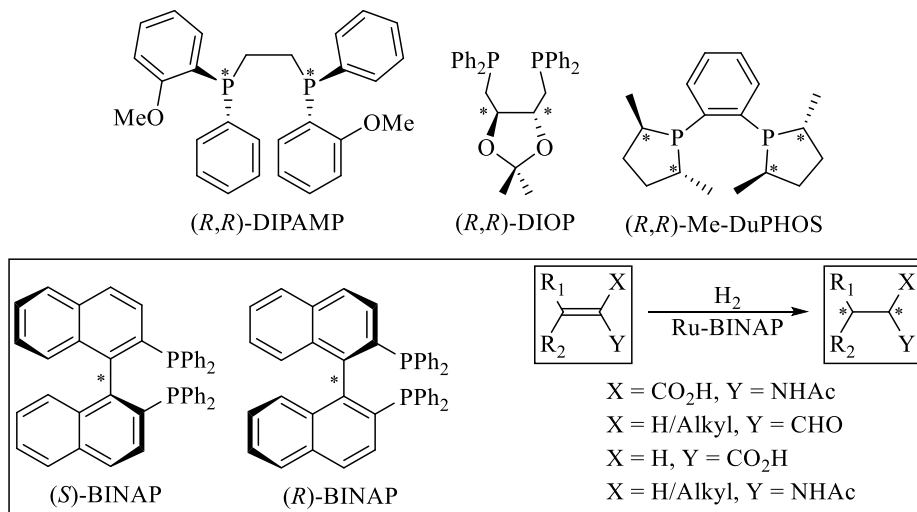


Abbildung 1. Chirale Bisphosphine und Bisphospholane.

Basierend auf ausgewählten Palladium(II)-haltigen BINAP-Verbindungen sind zudem erstmals stereoselektive Hydrofunktionalisierungen von Olefinen (Hydrosilylierung^[15a-c] und Hydrocyanierung^[16]) und C–C-Kupplungsreaktionen (Heck-Reaktionen^[17a-c]) durchgeführt worden. Ein Überblick bezüglich weiterer Anwendungsbereiche von BINAP-Komplexen befindet sich in dem von Akutagawa publizierten Übersichtsartikel.^[18]

Sharpless hat den Nobelpreis hingegen für seine einzigartigen Arbeiten über katalysierte chirale Oxidationsreaktionen, der Epoxidierung, Dihydroxylierung und der Aminohydroxylierung prochiraler Olefine erhalten.^[19] So gelang es ihm bereits im Jahre 1980, Allylkohole in Gegenwart von katalytischen Mengen an Tetraisopropylorthotitanat ($[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$), Diethyltartrat (L-(+)-DET, D-(-)-DET, Abbildung 2) und *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel mit Enantioselektivitäten >90% zu epoxidieren.^[20] Während die enantioselektive Epoxidierung vornehmlich unter Verwendung der chiralen O-Donorliganden L-(+)-DET und D-(-)-DET durchgeführt worden ist, haben sich sowohl für die Dihydroxylierung als auch für die Aminohydroxylierung prochiraler Olefine insbesondere Osmiumverbindungen als hilfreich erwiesen, die durch chirale, stickstoffhaltige Ligandensysteme stabilisiert werden. Eine Übersicht von häufig eingesetzten N-Liganden ist in der Abbildung 2 dargestellt.^[21a,21b] Weitere chirale Amin-, Diamin- sowie Diazaliganden sind in dem hier zitierten Artikeln aufgelistet.^[22a-c]

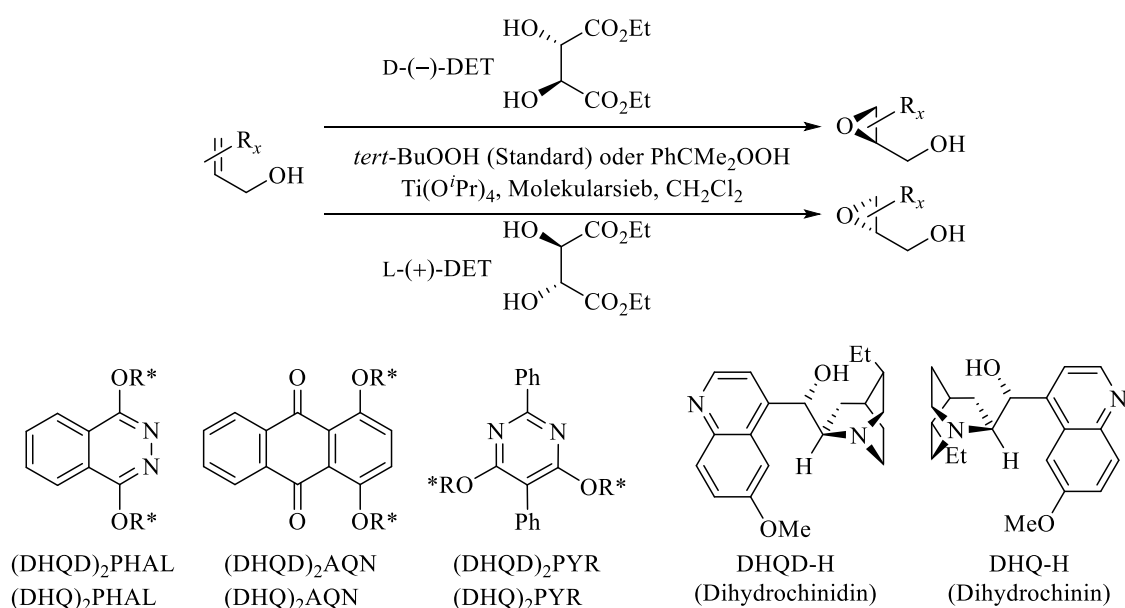


Abbildung 2. Chirale O- und N-Donorliganden.

Aufgrund dieser bahnbrechenden Entdeckungen besteht ein Großteil der wissenschaftlichen Arbeiten in der Synthese von neuartigen, chiralen Metallorganen. Unter Berücksichtigung der immer knapper werdenden Edelmetallressourcen, mit der bis dato vorzugsweise die asymmetrischen Synthesen durchgeführt werden, verlagert sich der industrielle Fokus zunehmend zu kostengünstigeren, aber ebenso effektiven Katalysatorsystemen. Eine geeignete Alternative zu den P-, N- und O-Platingruppenmetall-Katalysatorsystemen^[23] besteht unter anderem in der Verwendung von chiralen Cyclopentadienyl-Komplexen.

1.2 Cyclopentadienyl-Komplexe

Neben den Metallorganylen, deren Chiralität durch P-, N- und O-Donorliganden induziert wird, werden seit Mitte des 20. Jahrhunderts verstärkt chirale Cyclopentadienyl(Cp)-Komplexe hergestellt.^[24] Die Einzigartigkeit des Cp-Liganden ist dabei vor allem auf seine stabilisierenden Eigenschaften zurückzuführen. Während in den oben aufgeführten Katalysatorsystemen nahezu ausschließlich Platinmetall-Komplexe für die asymmetrischen Synthesen eingesetzt worden sind, vermag der Cp-Ligand sowohl frühe und späte Übergangsmetalle als auch eine Vielzahl an Hauptgruppenelementen zu komplexieren und thermisch zu stabilisieren. Seit der Entdeckung des Ferrocens,^[25a,25b] sowie dessen Strukturaufklärung durch die unabhängigen Arbeiten von Fischer^[26] und Wilkinson^[27] im Jahre 1952 sind heutzutage beispielsweise nahezu alle Übergangsmetall-,^[28] Hauptgruppenelement-^[29] und Seltenerdmetall-Metallocene^[30] bekannt. Ohne großen synthetischen Aufwand lassen sich zudem die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Cyclopentadienyl-Komplexe durch gezielte Modifikation des Ligandensystems relativ einfach steuern.^[31a-e]

Aufgrund dieser Variabilität des Ligandensystems haben sich für die Metallocenderivate in den letzten Jahren zahlreiche Einsatzbereiche ergeben. Neben der Polymerisation prochiraler Olefine,^[32a-d] der Materialwissenschaft,^[33a-c] der nichtlinearen Optik^[34a-c] und der Agrochemie^[35a,35b] haben die Cp-Komplexen insbesondere im medizinischen Bereich verstärktes Aufsehen erregt. Bisher sind zwar noch keine dieser Verbindungen zu ärztlichen Behandlungen zugelassen, aber aus medizinischer Sicht handelt es sich bei diesen Systemen um eine äußerst vielversprechende Verbindungsklasse. Insbesondere zur Behandlung verschiedener Krebserkrankungen sind zahlreiche Cp-Komplexe untersucht worden.^[36a-e] Während in der Krebstherapie vornehmlich Metallocenderivate, wie unter anderem Titanocendichloride, Anwendung gefunden haben,^[37a-c] lässt sich das verstärkte Interesse an hetero- und homoleptischen, chiralen Cp-Komplexen insbesondere durch den steigenden Bedarf an enantiomerenreinen Wirkstoffen begründen. So hat die pharmazeutische Industrie den Anteil an enantiomerenreinen Wirkstoffen in den letzten 30 Jahren nahezu verdoppelt.^[38a-c] Hintergrund ist, dass durch Verwendung des enantiomerenreinen Wirkstoffs die Qualität und Wirksamkeit der Therapie verbessert werden kann. Beispiele hierfür sind unter anderem das Antihistaminikum Cetirizin (Xusal[®]), in dem das (*R*)-Enantiomer eine deutlich stärkere Wirkung als das (*S*)-Enantiomer besitzt, sowie das Narkosemittel Ketamin, bei dem heutzutage ausschließlich das (*S*)-Enantiomer (Ketanest S[®]) eingesetzt wird.^[39a,39b] Der

Herstellungsprozess dieser enantiomerenreinen Verbindungen wird dabei maßgeblich durch den Einsatz der asymmetrischen Synthese erleichtert.^[6] Zwar haben chirale Cyclopentadienyl-Komplexe heutzutage noch keine industrielle Anwendungen in der pharmazeutischen Chemie erreicht, trotzdem soll im Folgenden auf ausgewählte Komplexe dieser Verbindungsklasse und ihre möglichen Einsatzbereiche näher eingegangen werden.

1.3 Chirale Cyclopentadienyl-Komplexe

Die ersten chiralen Cyclopentadienyl-Komplexe sind Mitte des 20. Jahrhunderts hergestellt worden. Hierbei handelt es sich primär um Ferrocenderivate, in denen zweifach substituierte Ligandensysteme an die Eisenatome koordinieren (Abbildung 3, **Ia**).^[40a–c] Die ersten chiralen Halbsandwich-Komplexe **Ib** sind 1959 von Riemschneider *et al.* publiziert worden.^[41] Sowohl bei den Ferrocenen als auch bei den Manganverbindungen **Ib** wurde die Chiralität erst nachträglich durch selektive Friedel-Crafts-Acylierungen eingeführt. Die disubstituierten Cobaltkomplexe **Ic** hingegen wurden durch Metallierung der entsprechenden prochiralen Cyclopentadiensysteme hergestellt.^[42]

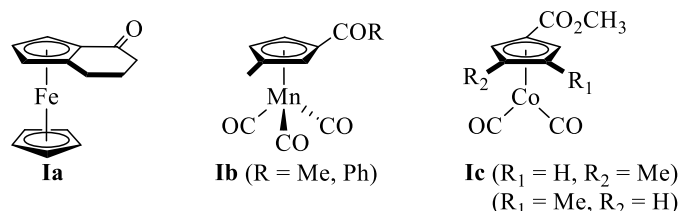


Abbildung 3. Chirale, disubstituierte Cyclopentadienyl-Komplexe.

Der eigentliche Durchbruch bezüglich der Metallierung chiraler Cyclopentadienyl-Liganden geht insbesondere auf die Arbeiten von Kagan *et al.* aus dem Jahre 1978 zurück.^[43] Unter Berücksichtigung der heutzutage immer wichtiger werdenden Nachhaltigkeitsaspekte gelang es ihnen bereits damals, das enantiomerenreine (–)-Menthylcyclopentadien **IIa** und (+)-Neomenthylcyclopentadien **IIb** herzustellen (Abbildung 4). Beide Liganden werden aus dem Naturstoff (–)-Menthol gewonnen, welches kostengünstig aus dem *chiral pool* erhältlich ist. Alternativ können Derivate dieser Verbindungsklasse aus dem Monoterpen (–)-Menthon gewonnen werden.^[44] Aufgrund der freien Drehbarkeit um die C–C Einfachbindung zwischen den chiralen Resten und den Cyclopentadienen können die beiden Halbräume der Liganden ineinander überführt werden. Demnach handelt es sich um homotope Ligandensysteme. Zur

Klassifizierung der ligandinduzierten Chiralitäten wird an dieser Stelle auf die Abbildung 8 verwiesen.^[24]

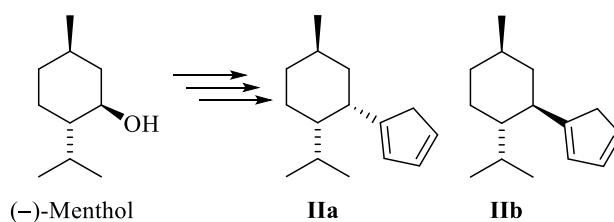


Abbildung 4. Chirale Cyclopentadiene basierend auf dem Naturstoff (-)-Menthol.

Durch die anschließende Deprotonierung der enantiomerenreinen Cyclopentadiene **IIa** und **IIb** mit *n*-Butyllithium und Umsetzungen mit Titan- und Zirkoniumhalogeniden konnten erstmals naturstoffbasierte Metallocene hergestellt werden (Abbildung 5, **IIa-1**, **IIb-1**). Aufgrund der homotopen Eigenschaften der Liganden entstehen dabei ausschließlich C_2 -symmetrische Metallocene, sofern enantiomerenreine Liganden zur Metallierung eingesetzt werden. Ausgehend von den in racemischer Form vorliegenden Liganden kann hingegen ein Gemisch aus den *meso*- beziehungsweise *rac*-Metallocenen beobachtet werden. Unter Verwendung von CpTiCl_3 konnten zudem die Verbindungen **IIa-2** und **IIb-2** isoliert werden.^[43–45]

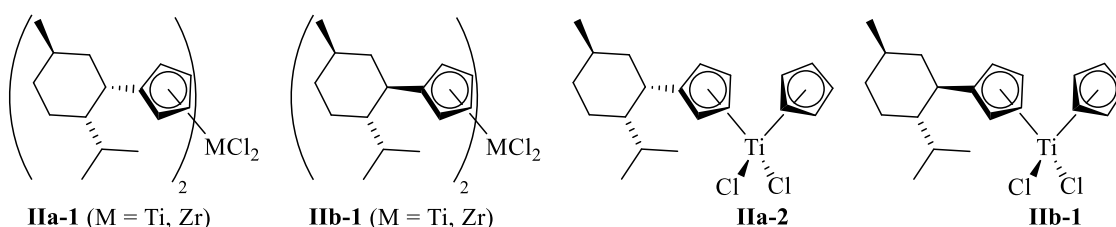


Abbildung 5. Chirale Cp-Komplexe basierend auf dem Naturstoff (-)-Menthol.

Erste katalytische Studien belegten, dass die enantiomerenreinen, chiralen Metallocene **IIa/b-1** und **IIa/b-2** über eine hohe katalytische Aktivität, aber nur über eine geringe Selektivität bezüglich der asymmetrischen Hydrierung von 2-Phenyl-but-1-en verfügen. Der höchste *ee*-Wert von 14% wird bei der Verwendung von **IIb-1** erhalten, wobei das Produkt bevorzugt in der (*S*)-Konfiguration vorliegt. Um eine Optimierung der Selektivitäten zu bewirken, sind in den folgenden Jahren weitere naturstoffbasierenden Cyclopentadiene synthetisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht worden. Hierzu sind bevorzugt die sterisch äußerst anspruchsvollen, bizyklischen Monoterpene (+)-Campher,^[44,46a–e] (–)-Nopol^[46c,46d] und (–)-Verbenon^[47] zu den annelierten Cyclopentadienen umgesetzt worden (Abbildung 6).

Im Gegensatz zu den (–)-Menthol basierenden Verbindungen **IIa** und **IIb** handelt es sich bei den Cyclopentadienen **IIIa**, **IIIb** und **IIIc** jeweils um diastereotopie Ligandensysteme, die maximal über eine C_1 -Symmetrie verfügen (Abbildung 8). Bei den Metallierungsreaktionen dieser Ligandensysteme können somit Diastereomerengemische entstehen, insofern die Koordination der Liganden nicht selektiv von einer Seite des Bicyklus erfolgt. Dies hätte wiederum zur Folge, dass die oben angesprochen Selektivitätsverbesserung nicht gewährleistet werden könnte.

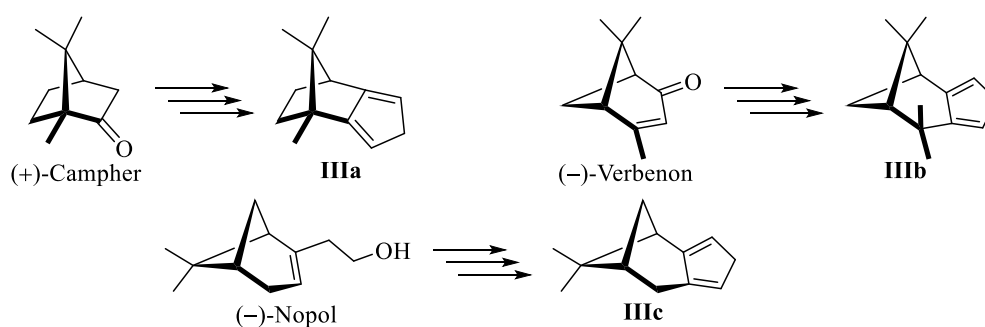


Abbildung 6. Chirale Cyclopentadienylliganden.

Erste Berichte bezüglich des Koordinationsverhaltens von **IIIa** spiegeln eben diese Problematik wider (Abbildung 7). Sowohl bei der Herstellung des Titanocendichlorids **IIIa-1** als auch bei der Zirkoniumverbindung wird jeweils ein Diastereomerengemisch erhalten. Erfolgt die Koordination selektiv von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bicyklus (entgegen der CMe_2 -Gruppe) wird ein C_2 -symmetrischen Komplex erhalten, während bei einer nicht selektiven Anlagerung der Cyclopentadienyle es zur Ausbildung einer C_1 -symmetrischen Verbindung kommt.^[44,46a–d]

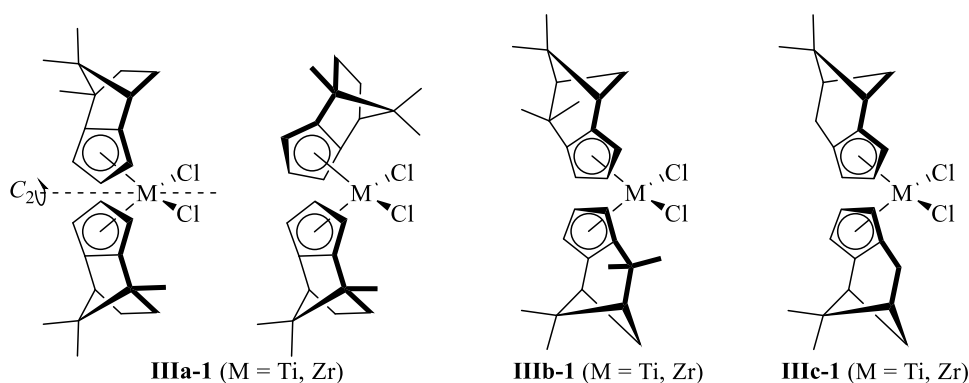


Abbildung 7. C_2 - und C_1 -symmetrische Metallocene.

Ausgehend von den Verbindungen **IIIb** und **IIIc** konnte hingegen erstmals ein selektives Koordinationsverhalten der chiralen Liganden an die Metallatome gezeigt werden.^[47,48a,48b]

Hierbei sind die sterisch anspruchsvolleren Brückenkopfatome (CMe_2 versus CH_2) stets von den Metallatomen wegorientiert. Wird jedoch einer der naturstoffbasierenden Cp-Systeme durch den klassischen Cp-Liganden ersetzt, so kommt es auch hier zur Ausbildung von zwei Diastereomeren.^[47] Trotz der Ausbildung von den enantiomerenreinen Metallocenen konnten jedoch auch für diese Verbindungsklasse aufgrund eines flexiblen Koordinationsverhaltens während der Katalyse keine stereoselektive Hydrierung beobachtet werden.^[24,46d]

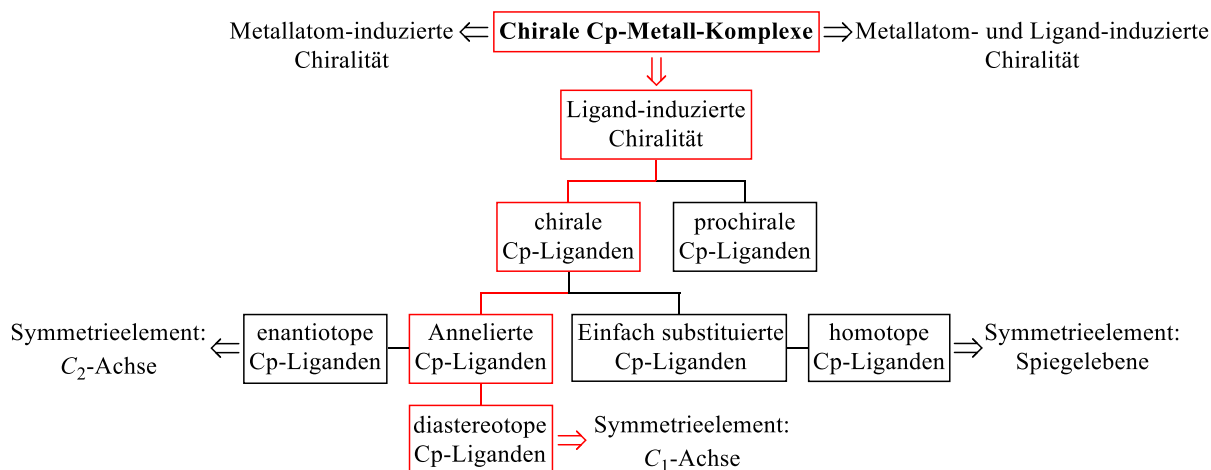


Abbildung 8. Klassifizierung der chiralen Cp-Liganden.

Basierend auf den oben dargestellten Ergebnissen, sollen im Rahmen dieser Arbeit weitere diastereotopie Ligandensysteme hergestellt werden. Anstelle des Cp-Liganden soll jedoch der Fokus ausschließlich auf der Verwendung des offenen Analogons, dem Pentadienyl-Liganden liegen.

2 Zielsetzung

Im Vergleich zu der weit verbreiteten Chemie des Cyclopentadienyl-Liganden, gibt es bis dato nur wenig Literatur, die sich mit dem offenen Analogon, dem Pentadienyl-Liganden (Pdl), eingehend beschäftigt. Obwohl bereits Mitte des 20. Jahrhunderts auf den ersten kationischen Pentadienyl-Eisenkomplex, $[(C_5H_7)Fe(CO)_3]^+$,^[49] verwiesen worden ist, wurde auf dieses Themengebiet nur am Rande der wissenschaftlichen Arbeiten eingegangen.^[50a–c] Erst durch die Arbeiten von Ernst *et al.* in den 1980er Jahren wurde das Anwendungspotential dieser Verbindungsklasse erkannt und genutzt.^[51a–e] Die Einzigartigkeit dieses Ligandensystems besteht einerseits darin, dass es aufgrund seiner offenen, dienylartigen Struktur und der daraus resultierenden, stark ausgeprägten δ -Rückbindung fester als der Cyclopentadienyl-Ligand an Übergangsmetallatome koordinieren kann. Andererseits werden diesen thermisch äußerst stabilen Pentadienyl-Komplexen zeitgleich hohe katalytische Aktivitäten zugesprochen, welche die der Übergangsmetall-Allyl-Komplexe übertrifft.^[51c–e] Maßgeblich hierfür ist ihr ausgesprochen flexibles Koordinationsverhalten. Katalytische Reaktionen werden vor allem dadurch begünstigt, dass dieses Ligandensystem in unterschiedlichen Bindungsmodi an ein Metallatom koordinieren kann und zudem, in Abhängigkeit von den sterischen Eigenschaften des umzuwandelnden Substrates, Isomerisierungen zwischen den verschiedenen Haptizitäten (η^5 , η^3 und η^1) möglich sind. Demnach nimmt der Pentadienyl-Ligand eine Mittelstellung zwischen den Cyclopentadienyl- und Allylanionen ein. Ausgehend von dem 2,4-Dimethylpentadienylliganden ($2,4-Me_2C_5H_5$) wurde 1980 das erste offene Ferrocen veröffentlicht.^[52] In den darauf folgenden Jahren wurden eine Vielzahl an Übergangsmetall-Komplexen, in Form von offenen Metallocenen aber auch von heteroleptischen Pentadienyl-Verbindungen, hergestellt. Hierzu wurden jedoch nahezu ausschließlich das einfachste Pentadienylsystem $C_5H_7^-$ und die in der Abbildung 9 dargestellten achiralen alkyl- und trimethylsilylsubstituierten Liganden (**IVa** und **IVb**) eingesetzt.^[51b,53]

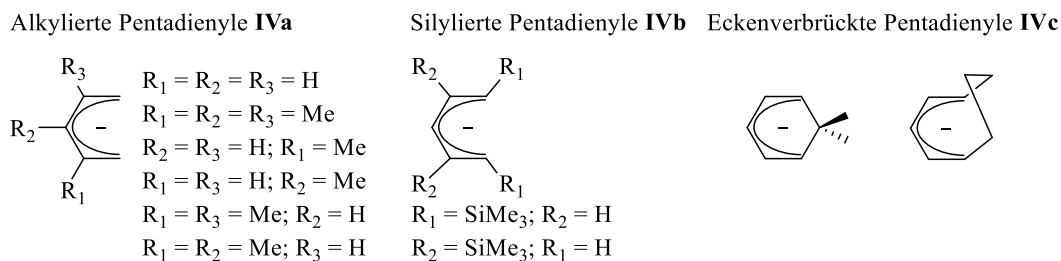


Abbildung 9. Übersicht an unterschiedlich substituierten Pentadienylsystemen.

Neben den klassischen Pentadienyl-Liganden wurden zudem eine Reihe an eckenverbrückten Systemen **IVc** (6,6'-Dimethylcyclohexadienyl, Cyclooctadienyl)^[51e,54] untersucht. In den letzten zehn Jahren ergänzten Hetero-Pentadienylsysteme wie die Oxa- und Azapentadienyle diese Substanzklasse.^[55a-d]

Im Gegensatz zur Vielzahl an achiralen Pentadienylsystemen sind in der Literatur nur wenige diastereotopie Liganden beschrieben worden. Zu diesen zählen neben dem von Salzer *et al.* publizierten Dimethylnopadien **Va**,^[56] welches aus (–)-Myrtenal isoliert werden konnte, auch die bereits während meiner Masterarbeit hergestellten, bityklischen Systeme **Vb**, **Vc** und **Vd** (Abbildung 10).^[57] Beim Pentadienyl **Vb** handelt es sich um ein Derivat des Dimethylnopadiens, während die Verbindungen **Vc** und **Vd** vom Grundgerüst der aus dem *chiral pool* erhältlichen Naturstoffe (–)-Campher und (+)-(α)-Pinen abgeleitet sind. Da sich die Koordinationschemie der Liganden **Vb-d** jedoch aufgrund von schlechten Kristallisationsbedingungen als äußerst schwierig erwiesen hat, wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich das (–)-Myrtenal als Ausgangsmaterial eingesetzt.

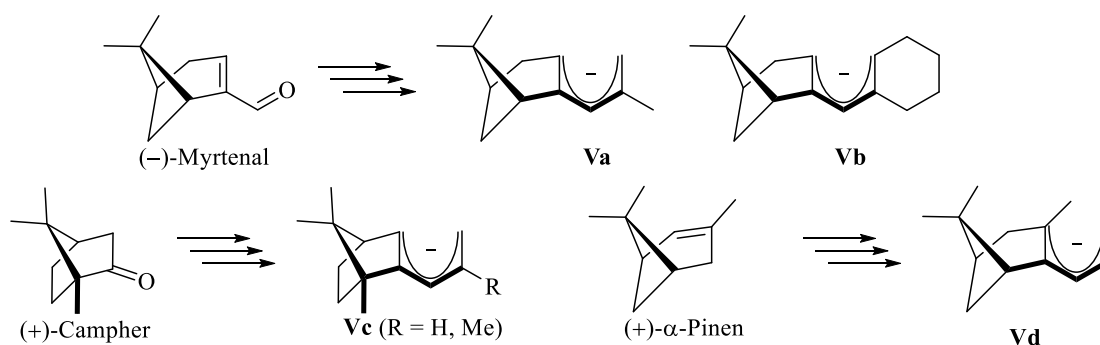
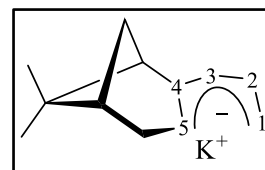


Abbildung 10. Diastereotopie Pentadienyl-Liganden.

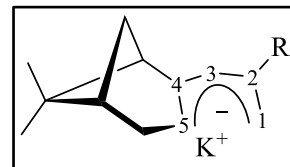
Der erste Teil dieser Arbeit soll sich mit der Herstellung von neuartigen, diastereotopen Pentadienen und den entsprechenden Pentadieniden beschäftigen, die sich ausschließlich durch den Substituenten an der C2-Position unterscheiden. Ausgehend von dieser Ligandenbibliothek sollen im Anschluss verschiedene homoleptische und heteroleptische Pentadienyl-Komplexe hergestellt werden. Neben der Synthese von Übergangsmetall-Komplexen soll der Fokus ebenfalls auf der Komplexierung dieser Ligandensysteme an Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallatomen liegen. In Abhängigkeit von ausgewählten Verbindungsklassen sollte es ferner möglich sein, das einzigartige Koordinationsverhalten dieser Pentadienylsysteme mit denen der Cyclopentadienyl- und Allylliganden zu vergleichen. Dabei ist von besonderem



Zielsetzung

Interesse, welchen sterischen und elektronischen Einfluss der C2-Substituent auf die Stabilität und Reaktivität dieser Komplexe ausübt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll der primäre Fokus in der regioselektiven Modifikation der Pentadienyl-Liganden an der terminalen C1-Position liegen. Analog zu den in der Literatur

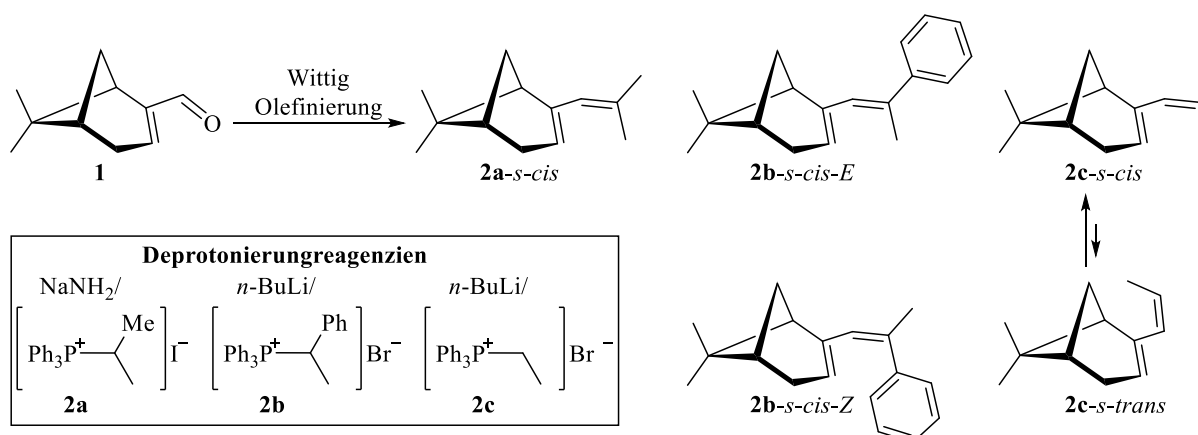


eingehend beschriebenen *ansa*-Cyclopentadienyl-Liganden, sollen dazu sowohl Monoalkyl- als auch Dialkylaminosilylgruppen verwendet werden. Je nach Art des Ligandensystems soll anschließend das Koordinationsverhalten dieser diastereotopen *ansa*-Pentadienyl-Liganden anhand von ausgewählten Übergangsmetall- und Seltenerdmetall-Komplexen beschrieben und mit den klassischen *Constrained Geometry* Komplexen verglichen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion Teil 1

3.1 Enantiomerenreine 1,3-Pentadiene

Die Idee, diastereotop Pentadiene zur Herstellung von enantiomerenreinen Pentadienyl-Komplexen zu synthetisieren, wurde lange Zeit vernachlässigt. Das einzige literaturbekannte Beispiel stellt das von Salzer publizierte Dimethylnopadien (**2a**) dar, welches aus dem enantiomerenreinen (–)-Myrtenal (**1**) hergestellt werden kann (Schema 1).^[56] Ausgehend von diesem Naturstoff ist es möglich mittels einer Wittig Olefinierung eine Ligandenbibliothek an unterschiedlich substituierten 1,3-Pentadienen aufzubauen. Die Modifikation soll dabei im Rahmen dieser Arbeit zunächst selektiv an der C2-Position des Pentadienfragments erfolgen. Neben dem bereits bekannten Dimethylnopadien (**2a**) sind sowohl das sterisch anspruchsvollere Methylphenylnopadien (**2b**) als auch das sterisch weniger anspruchsvolle Methylnopadien (**2c**) erfolgreich synthetisiert worden (Schema 1).^[58] Für die Deprotonierungsreaktionen sind in Abhängigkeit von dem jeweils einzusetzenden Phosphorylid, Natriumamid oder *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) als Basen verwendet worden.



Schema 1. Darstellung der 1,3-Pentadiene **2a-c**.

Die Aufreinigung dieser leicht flüchtigen, temperaturempfindlichen und enantiomerenreinen 1,3-Pentadiene **2a-c** erfolgt durch Säulenchromatographie. Da als Nebenprodukt nur Triphenylphosphinoxid gebildet wird, kann eine Trockensäulen-Chromatographie unter Verwendung von Silica als stationäre Phase eingesetzt werden. Bei der Durchführung einer klassischen Säulenchromatographie dient dabei Pentan als mobile Phase. Die 1,3-Pentadiene sind bei tiefen Temperaturen (5 °C) über mindestens drei Monate stabil, während man bei Raumtemperatur nach wenigen Monaten eine Polymerisation beobachtet.

Mittels GC/MS-Messungen kann nachgewiesen werden, dass bei der Herstellung von Methylphenylnopadien (**2b**) und Methylnopadien (**2c**) jeweils Produktgemische entstehen. Die Retentionszeiten unterscheiden sich dabei um $\Delta t = 2.04$ min für **2b** beziehungsweise 0.26 min für **2c**. Der große Zeitunterschied deutet bereits auf verschiedene Isomerentypen hin. Um diese eindeutig zu bestimmen, sind zweidimensionale NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie NOESY-Experimente durchgeführt worden. Ausgewählte ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen können der Tabelle 1 entnommen werden.

Bei der Verbindung **2a** handelt es sich ausschließlich um das *s-cis*-Konformer. Die Angabe *cis* (*trans*) bezieht sich hier und im Folgenden auf die Orientierung der Einfachbindung *s* (engl. *single*) zwischen den beiden Doppelbindungen. Im NOESY-NMR Spektrum kann für **2a** folglich eine Fernkopplung zwischen dem Proton an der C5-Position und der Methylgruppe C1 beobachtet werden. Bei dem sterisch anspruchsvollen Pentadien **2b** liegen hingegen die *s-cis-E*- und *s-cis-Z*-Konfigurationsisomere nebeneinander vor. Entgegengesetzt zur erwarteten *E/Z*-Selektivität einer Wittig Olefinierung wird das *s-cis-E*-Isomer bevorzugt gebildet.^[59] Das Verhältnis beläuft sich auf 4 : 1 (*s-cis-E* : *s-cis-Z*). Entscheidend für die Selektivität der Reaktion sind hier demnach die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Phenylsubstituenten sowie dem Bizyklus und weniger die Stabilität des Ylides. Während die ^1H -NMR Resonanzen der beiden Isomere nahezu identische chemische Verschiebungen aufweisen, können jedoch für die entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen signifikante Unterschiede, insbesondere für das C1-Atom, verzeichnet werden. Ähnlich wie die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanz der exozyklischen Methylgruppe C13 in **2a** liegt das entsprechende Signal des *s-cis-Z*-Isomers bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 26.9$ ppm vor. Induziert durch die unterschiedlichen räumlichen Gegebenheiten in dem *s-cis-E*-Isomer erfolgt eine deutliche Hochfeldverschiebung zu $\delta = 18.0$ ppm. Im NOESY-NMR Spektrum kann für das *s-cis-E*-Isomer eine Fernkopplung zwischen den Protonen der Methylgruppe C1 und dem olefinischen Proton H5 beobachtet werden. In dem *s-cis-Z*-Isomer liegt eine derartige Fernkopplung nicht vor; stattdessen wechselwirken die Protonen des Phenylsubstituenten mit dem Proton an der C5-Position. Beim Pentadien **2c** werden hingegen keinen Konfigurationsisomere beobachtet, sondern die *s-cis*- und *s-trans*-Konformationsisomere. Das Verhältnis der beiden Konformere liegt bei 2.8 : 1. Ähnlich wie beim Butadien können sie durch Rotation um die C–C Einfachbindung (C3–C4) ineinander überführt werden. Eine Separierung beider Konformere ist demzufolge nicht möglich. Stattdessen stehen sie in Lösung in einem Gleichgewicht miteinander, welches durch die Austauschpeaks zwischen den Protonen an den C2- und C3-

Positionen im NOESY-NMR Spektrum bestätigt werden kann (Abbildung 11).

Tabelle 1. Spektroskopische Details für die 1,3-Pentadiene **2a-c** in CDCl₃ bei 298 K.

	¹ H-NMR Daten [ppm]				
	2a (<i>s-cis</i>)	2b (<i>s-cis-E</i>)	2b (<i>s-cis-Z</i>)	2c (<i>s-cis</i>)	2c (<i>s-trans</i>)
H1	1.78 (br s)	2.12–2.09 (m)	2.01–1.99 (m)	1.81–1.78 (m)	1.79–1.74 (m)
H2	–	–	–	5.46–5.38 (m)	5.61–5.51 (m)
H3	5.57–5.53 (m)	6.07–6.04 (m)	5.98–5.95 (m)	5.78–5.72 (m)	6.11–6.04 (m)
H5	5.38–5.34 (m)	5.52–5.48 (m)	5.37–5.33 (m)	5.51–5.47 (m)	5.46–5.38 (m)

	¹³ C{ ¹ H}-NMR Daten [ppm]				
	2a (<i>s-cis</i>)	2b (<i>s-cis-E</i>)	2b (<i>s-cis-Z</i>)	2c (<i>s-cis</i>)	2c (<i>s-trans</i>)
C1(C13)	20.1(27.0)	18.0	26.9	15.3	18.3
C2	133.1	134.7	134.9	130.9	121.3
C3	126.4	128.9	128.4	123.9	132.8
C4	145.7	145.8	146.3	145.3	146.5
C5	120.7	122.9	124.4	122.3	121.2

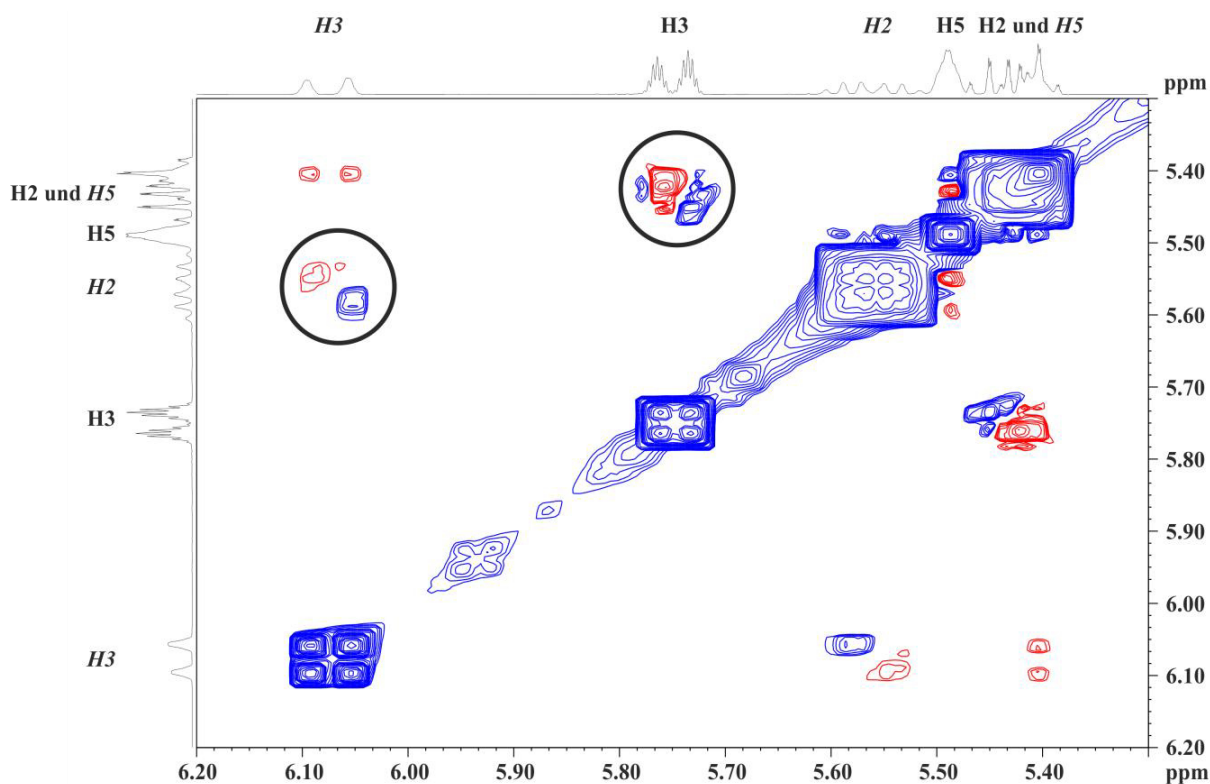


Abbildung 11. Ausschnitt des NOESY-NMR Spektrums der Verbindung **2c**, aufgenommen in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur. Die kursive Schreibweise ist für das *s-trans*-Konformer vorgenommen worden.

3.2 Alkalimetall-Pentadienide

Im nächsten Schritt erfolgt die Metallierung der Pentadiene **2a-c** zu den entsprechenden Alkalimetall-Pentadieniden. Im Vergleich zu der s-Block-Chemie der Cyclopentadienyl^[29] und Allylanionen,^[60a,60b] ist die des Pentadienylanions nahezu unerforscht. Die einzigen, strukturell vollständig charakterisierten Verbindungen stellen die kettenförmig aufgebauten Kalium-Pentadienid-Polymere $[(\text{tmeda})\text{K}(\eta^5\text{-2,4-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)]^{[61]}$ und $[(\text{thf})\text{K}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-2,4-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)]_\infty^{[62]}$ sowie die kürzlich von Layfield *et al.* publizierten N-Donor-funktionalisierten Lithium-Pentadienyle^[63a,63b] dar. Die wesentliche Herausforderung bei der Herstellung von Alkalimetall-Komplexen der Pentadienylanionen liegt in ihrer hohen Flexibilität begründet. Das Pentadienylanion kann im η^5 -Bindungsmodus mindestens drei verschiedenen Geometrien aufweisen, die *U*-, *S*- und *W*-Konformationen (Abbildung 12).^[64a-f] Wird an der C2-Position zudem ein Rest eingeführt, so kann zusätzlich zwischen den *endo-S*- und *exo-S*-Konformationen differenziert werden. Nähere Informationen bezüglich der Flexibilität von Pentadienyl-Liganden befinden sich in dem Kapitel 3.6.

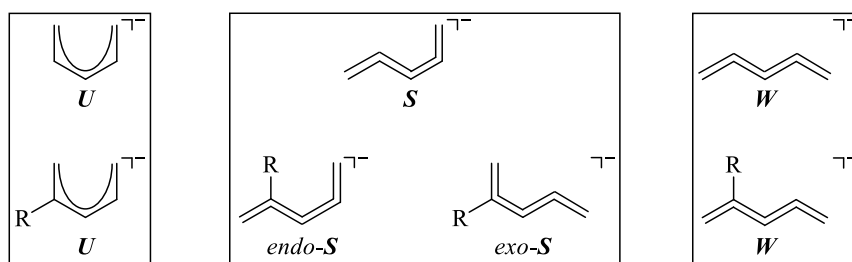
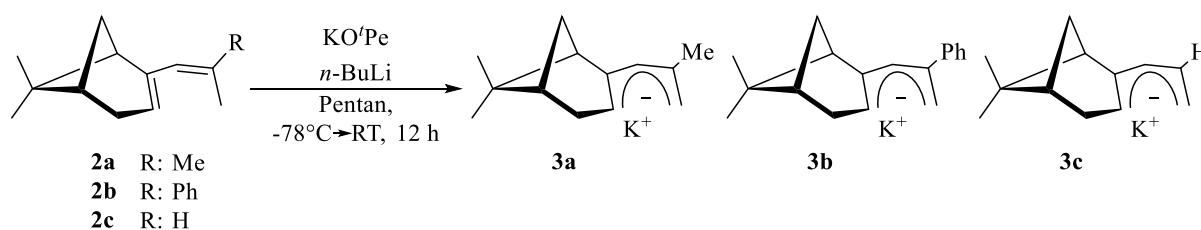


Abbildung 12. Mögliche η^5 -Konformationen der Pentadienylanionen.

Basierend auf theoretischen Berechnungen und in Abhängigkeit des jeweils eingesetzten Alkalimetalls konnte in den letzten Jahren jedoch ein Trend bezüglich der Konformation beobachtet werden. Während die Lithium-Pentadienide bevorzugt die *W*-Konformation einnehmen, wird bei den Kalium-Pentadieniden hauptsächlich das *U*-Konformer vorgefunden.^[64e,65] Allerdings haben sich diese Untersuchungen lediglich auf einfache Systeme wie beispielsweise C_5H_7^- und alkylierte Pentadienyle bezogen. Nachfolgend sollen die bevorzugten Orientierungen untersucht werden, die bei der Herstellung der sterisch anspruchsvollen, enantiomerenreinen Pentadieniden entstehen und welche Parameter einen entscheidenden Einfluss diesbezüglich haben.

3.2.1 Enantiomerenreine Pentadienide

Zur Herstellung von Alkalimetall-Pentadieniden, basierend auf 1,3- und 1,4-Pentadienen, sind verschiedene Methoden bekannt.^[53] Die einfachste Variante ist die Verwendung von Lithiumorganyle, wie beispielsweise *n*-Butyllithium. Da dessen Basizität jedoch nicht ausreicht, um die Pentadiene **2a-c** zu deprotonieren, muss auf eine deutlich stärkere Base zurückgegriffen werden. Hierzu eignet sich insbesondere die sogenannte Schlosser-Base, die eine Kombination aus den beiden Alkalimetall-Verbindungen Kalium-*tert*-butoxid (KO^tBu) und *n*-BuLi darstellt.^[66a-c] Einen wesentlichen Nachteil stellt jedoch die geringe Löslichkeit von KO^tBu in aliphatischen Lösungsmitteln, in denen die Metallierungsreaktionen durchgeführt werden, dar. Folglich kann eine vollständige Abtrennung des Kaliumsalzes von den Kalium-Pentadieniden nicht immer gewährleistet werden. Um dies zu umgehen, wird ausschließlich das in Pentan lösliche Kalium-*tert*-pentoxid (KO^tPe) eingesetzt (Schema 2).^[58]



Schema 2. Darstellung der Kalium-Pentadienide **3a-c**.

Zur Optimierung des Reinhaltgehaltes der Verbindungen **3a-c** sowie der Ausbeuten muss das *n*-BuLi zu einer auf -78°C abgekühlten KO^tPe-Lösung gegeben und die resultierende Suspension vor der Zugabe der jeweiligen 1,3-Pentadiene zunächst für 15 Minuten gerührt werden. Somit kann die Bildung der gewünschten Base sichergestellt werden.

Die Verbindungen **3a-c** werden als äußerst pyrophore, gelbe Feststoffe in guten Ausbeuten erhalten und können über einen sehr langen Zeitraum unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur ohne Zersetzung gelagert werden. Sie zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF aus. In aromatischen Lösungsmitteln (Toluol) sind sie nur mäßig löslich, während sie in aliphatischen Lösungsmitteln (Pentan, Hexan) hingegen unlöslich sind. Da für die Röntgenstrukturanalyse keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, erfolgt die Charakterisierung ausschließlich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen. Zur genauen Zuordnung aller Resonanzen in den ^1H -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren werden zusätzlich zu den 1D-Experimenten auch H,H-COSY-, H,C-HSQC und H,C-HMBC-2D-Experimente durchgeführt. Ausgewählte ^1H -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

Resonanzen für die Verbindungen **3a-c** sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Um die Konformation der jeweiligen Kalium-Pentadienide zu bestimmen, sind zusätzlich NOESY-Experimente durchgeführt worden. Für die an der C1-Position befindlichen Protonen können jeweils zwei Resonanzen beobachtet werden. Hier und im Folgenden wird dabei zwischen den endo- und exozyklischen Protonen differenziert. Das *endo*zyklische Proton (H1-*endo*) weist dabei stets in Richtung des Pentadienylfragments, während das exozyklische Proton (H1-*exo*) nach außen orientiert ist. In den Kaliumsalzen **3a-c** werden für die ¹H-NMR Resonanzen der exozyklischen Protonen stets Tieffeldverschiebungen gegenüber den endozyklischen vorgefunden. Aufgrund starker NOE-Wechselwirkungen zwischen den endozyklischen Protonen und den olefinischen Protonen an den C5-Positionen können die η^5 -*U*-Konformationen der Pentadienide in Lösung eindeutig belegt werden. Die zu beobachtenden NOE-Wechselwirkungen sind in der Abbildung 13, exemplarisch anhand der Verbindung **3c**, dargestellt.

Tabelle 2. Spektroskopische Details für die Pentadienide 3a-c in THF- <i>d</i> ₈ bei 298 K.			
	¹ H-NMR Daten [ppm]		
	3a (U)	3b (U)	3c (U)
H1-<i>exo</i>	3.27–3.22 (m)	3.60–3.56 (m)	3.28 („dd“) <i>J</i> = 10.86 Hz <i>J</i> = 1.77 Hz
H1-<i>endo</i>	3.08 (“d”) <i>J</i> = 2.76 Hz	3.35 (“d”) <i>J</i> = 2.27 Hz	3.16–3.10 (m)
H2	–	–	6.00 (ddd) <i>J</i> = 16.60 Hz <i>J</i> = 10.81 Hz <i>J</i> = 8.79 Hz
H3	3.11 (“d”) <i>J</i> = 2.01	3.47 (“d”) <i>J</i> = 2.02 Hz	3.21–3.16 (m)
H5	3.78–3.73 (m)	4.06–3.99 (m)	3.86–3.79 (m)
	¹³ C{ ¹ H}-NMR Daten [ppm]		
C1	75.7	75.1	75.2
C2	143.0	148.7	135.9
C3	82.5	86.2	80.4
C4	149.4	149.5	150.2
C5	84.1	82.9	86.9

Ausgehend von dem Kaliumpentadienid **3c** lassen sich für die ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen der C2-Atome durch die Einführung des Methylrestes beziehungsweise der Phenylgruppe jeweils Tieffeldverschiebungen von *ca.* 6 ppm beobachten. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass an diesen quartären Kohlenstoffatomen eine verminderte Elektronendichte vorliegt. Ein

ähnlicher Trend ist für die halboffenen Rutheniumkomplexe $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(3\text{-R-C}_5\text{H}_6)]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) vorgefunden worden.^[67] In den ^1H -NMR Spektren hingegen wird durch die Einführung der Methylgruppe nur eine geringfügige Hochfeldverschiebung aller Resonanzen des Pentadienylfragments beobachtet. Induziert durch einen schwachen positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) der Methylgruppe kann somit von einer erhöhten Abschirmung des äußeren Feldes ausgegangen werden. Bei der Verbindung **3b** sind hingegen sämtliche Resonanzen deutlich tieffeldverschoben. Dies deutet auf eine Entschirmung des äußeren Feldes hin, welche vermutlich durch einen negativen mesomeren Effekt (–M-Effekt) des Phenylsubstituenten hervorgerufen wird.

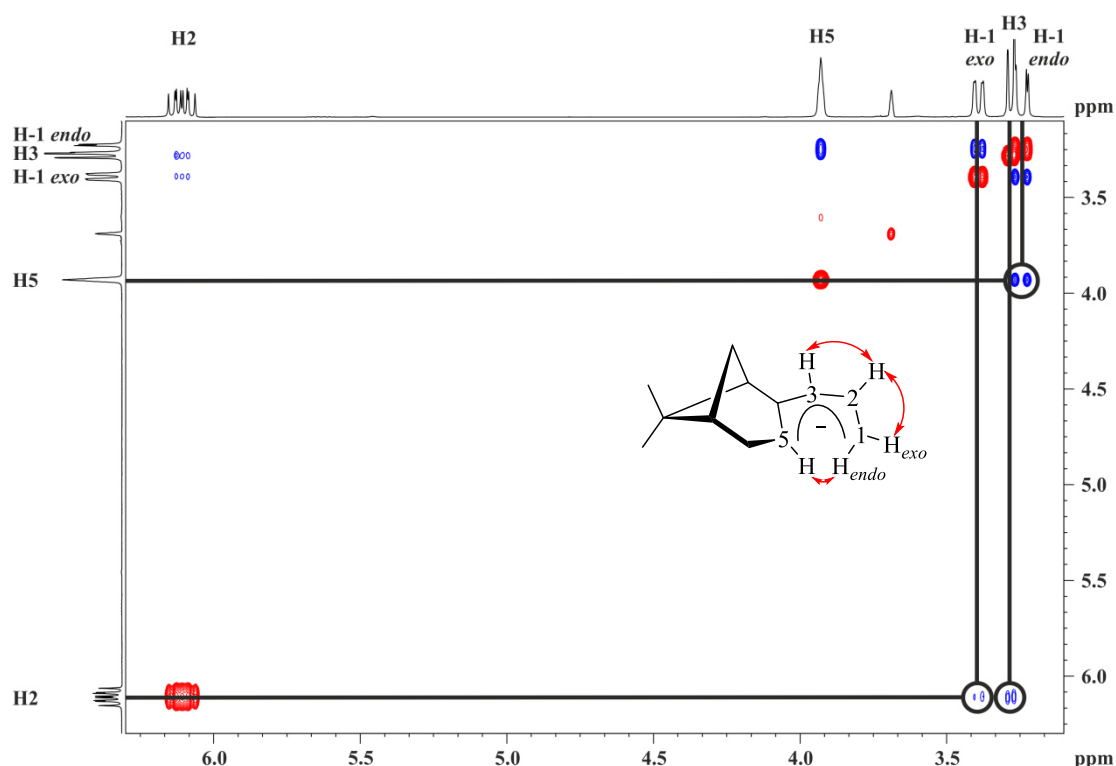


Abbildung 13. Ausschnitt des NOESY-NMR Spektrums der Verbindung **3c**, aufgenommen in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

Zusätzlich zu den experimentell erhaltenen Ergebnissen sind durch Dr. Marc D. Walter eine Reihe an Dichtefunktionalrechnungen mit dem B97D Dichtefunktional durchgeführt worden.^[68] Dazu wird das Gaussian09-Programmpaket und ein *triple zeta* Basissatz mit Polarisationsfunktionen an den H-, C- und K-Atomen [6-311G**] eingesetzt. Im Einklang mit den experimentellen NMR-Daten ist die *U*-Konformation, unabhängig vom Substituenten an der C2-Position, thermodynamisch stabiler als die *S*- und *W*-Konformationen (Tabelle 3). Am deutlichsten zeigt sich dies anhand des Kaliumsalzes **3a**.

Tabelle 3. Freie Gibbs Enthalpie (ΔG°) der verschiedenen Pentadienid-Konformere und Diastereomere der Kaliumsalze **3a-c**, [kJ·mol⁻¹].

	3a	3b	3c
<i>U</i>	0.00 [0.00]	0.00 [0.00]	0.00 [0.00]
<i>U'</i>	0.52 [0.83]	0.39 [0.78]	0.39 [1.04]
<i>S</i>	5.12 [5.01]	2.37 [2.67]	3.72 [2.89]
<i>S'</i>	5.17 [5.42]	2.46 [6.49]	5.59 [7.48]
<i>W</i>	8.81 [7.99]	6.33 [4.73]	5.64 [3.66]
<i>W'</i>	8.77 [8.20]	6.33 [5.95]	5.62 [3.67]

Die Energiewerte in den Klammern beziehen sich auf die Werte nach Involvierung des Lösungsmittelkontinuums (THF). Das Symbol ' weist darauf hin, dass die Koordination von K⁺ *syn* zur CMe₂ Brücke erfolgt.

Da basierend auf den NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine Aussagen bezüglich des Koordinationsverhaltens der Kaliumkationen getroffen werden kann, sind hierzu ebenfalls Berechnungen durchgeführt worden. Dies ist insofern von Bedeutung, da es sich um diastereotope Ligandensysteme handelt. Somit kann die Koordination des Pentadienylanions an das Kalium in *syn*- beziehungsweise in der *anti*-Position zum CMe₂-Brückenkopf erfolgen (Abbildung 14).

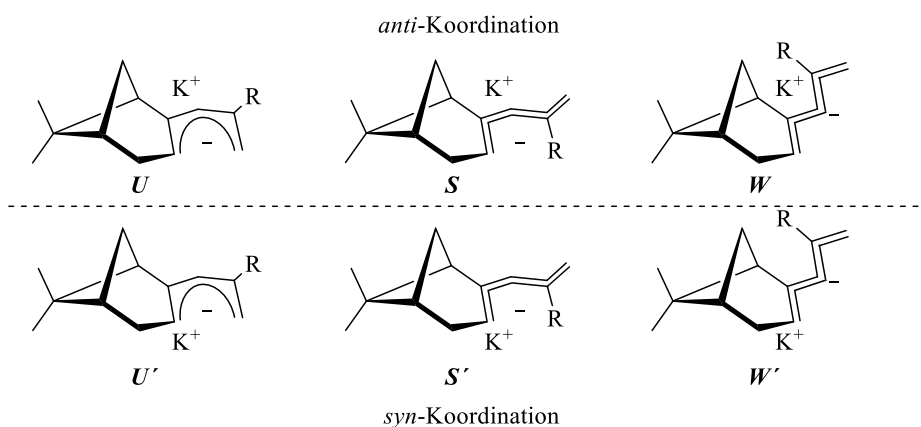
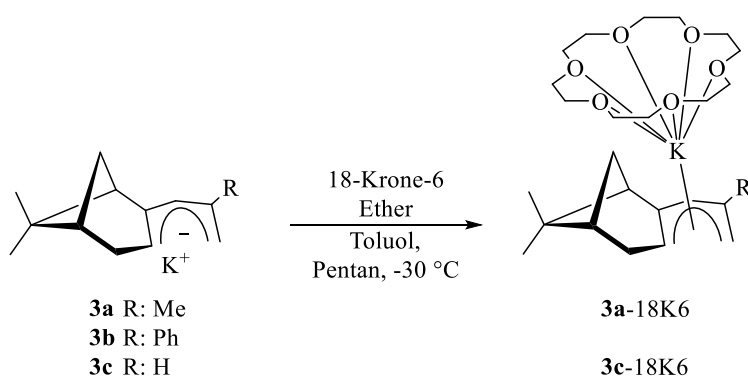


Abbildung 14. Mögliche Konformationen der Kaliumsalze **3a-c** unter Berücksichtigung des Koordinationsverhaltens.

Durch die selektive Koordination der Ligandensysteme an das Metallatom ist die Ausbildung von enantiomerenreinen Komplexen prinzipiell möglich. Die Berechnungen zeigen auf, dass die Koordination des Kaliumkations von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bicyklus energetisch bevorzugt ist, das heißt sie erfolgt *anti* zur CMe₂-Gruppe. Eben diese Eigenschaft konnte bereits anhand zahlreicher Übergangsmetall-Pentadienyl-Komplexe,^[69] nicht aber basierend auf Alkalimetall-Komplexen nachgewiesen werden.

3.2.2 18-Krone-6-Ether-Komplexe

Eine Möglichkeit, aussagekräftige Informationen bezüglich des Koordinationsverhaltens von Kaliumkationen an monoanionischen π -Liganden zu erhalten, stellt die Komplexierung mit dem Lewis-basischen 18-Krone-6-Ether (18K6) dar.^[70] Hierzu werden konzentrierte Toluollösungen des Ethers auf die Kaliumsalze **3a-c** gegeben (Schema 3). Im Gegensatz zu den reinen Kaliumsalzen, die in Toluol eine nur mäßige Löslichkeit aufweisen, entstehen hierbei dunkelrote Lösungen. Um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, muss die Polarität der Kristallisationsansätze durch Zugabe von Pentan herabgesetzt werden. Bei -30 °C können die Verbindungen **3a-18K6** und **3c-18K6** als orangefarbene, kristalline Feststoffe in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden. Die Abbildungen 15 und 16 zeigen die ORTEP-Darstellungen (*Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*) von **3a-18K6** und **3c-18K6** mit ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkeln.^[57,58,69]



Schema 3. Darstellung von 18-Krone-6-Ether-Komplexen.

Die Molekülstrukturen der beiden 18-Krone-6-Pentadienid-Komplexe belegen, dass die Pentadienylfragmente jeweils in der *U*-Konformation um die Kaliumkationen angeordnet sind. Die Kaliumkationen werden wiederum durch die Sauerstoffatome des 18K6 koordiniert. Die sterisch weniger anspruchsvolle Seite des Bicyklus (CH_2 versus CMe_2) ist dabei stets zum Metallatom gerichtet. Die DFT-Berechnungen bezüglich des Koordinationsverhaltens stimmen somit mit den experimentell erhaltenden Ergebnissen überein. Eine derartige selektive Koordination konnte bereits anhand zahlreicher bityklischer Cyclopentadienyl-Komplexe, basierend auf (+)-Campher^[71] und (–)-Nopol,^[48b,72] beobachtet werden.

Unabhängig davon, ob an der C2-Position ein Substituent vorliegt oder nicht, können die C–C Bindungslängen innerhalb der beiden Pentadienylfragmente jeweils in zwei Gruppen untergliedert werden. Die C–C Bindungsabstände zwischen den terminalen C1- und C2- sowie C4-

und C5-Atomen weisen auf Doppelbindungen hin ($<1.4 \text{ \AA}$), während die innenständigen C2–C3 und C3–C4 Bindungen als Einfachbindungen betrachtet werden können ($>1.4 \text{ \AA}$). Deutliche Unterschiede zwischen **3a-18K6** und **3c-18K6** sind allerdings bei den Abständen zwischen den Pentadienyl-Kohlenstoffatomen und den Kaliumkationen zu verzeichnen. Hervorgerufen wird diese Besonderheit durch die jeweils vorliegenden Haptizitäten der Pentadienylanionen. In **3a-18K6** liegt der η^5 -U-Bindungsmodus vor. Der kürzeste K–C Bindungsabstand wird hierbei für das mittlere Kohlenstoffatom C3 mit $3.0923(16) \text{ \AA}$ beobachtet. Der Abstände zu den übrigen Pentadienyl-Kohlenstoffatomen nimmt sukzessive in Richtung der terminalen Kohlenstoffatome C1 und C5 zu (K–C1 $3.1693(18) \text{ \AA}$, K–C2 $3.1156(16) \text{ \AA}$, K–C4 $3.2332(16) \text{ \AA}$, K–C5 $3.3063(18) \text{ \AA}$).

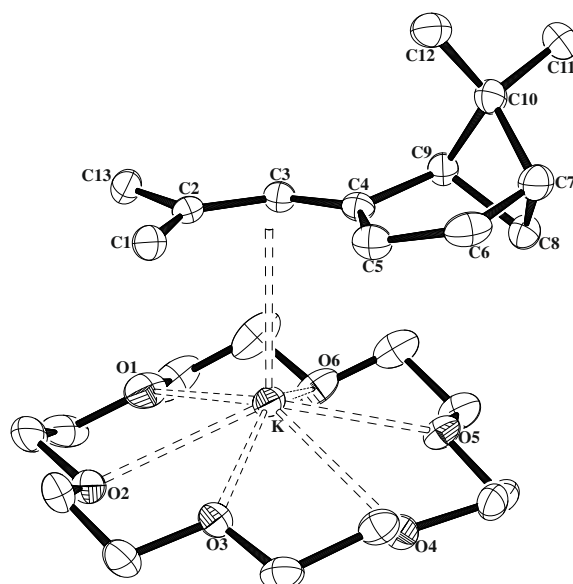


Abbildung 15. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-18K6** mit ausgewählten Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$]: K–O(18K6) $2.8242(11)$ – $3.0343(2)$, K–C1 $3.1693(18)$, K–C2 $3.1156(16)$, K–C3 $3.0923(16)$, K–C4 $3.2332(16)$, K–C5 $3.3063(18)$, C1–C2 $1.369(3)$, C2–C3 $1.423(2)$, C3–C4 $1.418(2)$, C4–C5 $1.371(2)$, C1–C2–C3 $128.04(17)$, C2–C3–C4 $129.62(16)$, C3–C4–C5 $131.00(15)$.

Unter Berücksichtigung dieser beiden Beobachtungen kann letztendlich geschlussfolgert werden, dass die negative Ladung des Pentadienylfragments **3a** am mittleren Kohlenstoffatom C3 lokalisiert ist. Da es sich allerdings, im Vergleich zu den während der Masterarbeit hergestellten, offenen Übergangsmetall-Metalocenen,^[57,69] um deutlich größere M–C Bindungsabstände handelt, können die hier vorliegenden Wechselwirkungen zwischen dem Pentadienyl-Liganden und dem Alkalimetall als rein ionisch bezeichnet werden.

Im Gegensatz dazu wird in der Verbindung **3c-18K6** der kürzeste K–C Bindungsabstand für das Kohlenstoffatom C2 beobachtet. Mit $3.0015(18) \text{ \AA}$ liegt dieser Wert in einem nahezu

identischen Längenbereich wie in **3a-18K6** (K–C3 3.0923(16) Å). Die Abstände zu dem terminalen und mittleren Kohlenstoffatomen (C1, C3) sind mit 3.161(2) Å beziehungsweise 3.1284(18) Å nur geringfügig länger. Ein deutlicher Längenunterschied ist allerdings zu den Kohlenstoffatomen C4 und C5 zu verzeichnen (K–C4 3.515(2) Å, K–C5 3.799(2) Å). Eine Wechselwirkung zwischen diesen C-Atomen und dem Kaliumkation können somit eindeutig ausgeschlossen werden. Demzufolge koordiniert der an der C2-Position unsubstituierte Pentadienyl-Ligand **3c** im Kristall ausschließlich im η^3 -U-Bindungsmodus an das Metallatom. Aufgrund der unterschiedlichen Haptizitäten der beiden Pentadienyl-Liganden **3a** und **3c** resultieren hieraus unterschiedliche Abstände zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen C1 und C5. Während in der Verbindung **3a-18K6** ein Abstand von 3.255 Å vorliegt, ist dieser in der **3c-18K6** geringfügig größer (3.299 Å). Zudem liegt die Pentadienylebene in **3a-18K6** um *ca.* 0.1 Å dichter am Metallatom (2.758 Å *versus* 2.8859 Å).

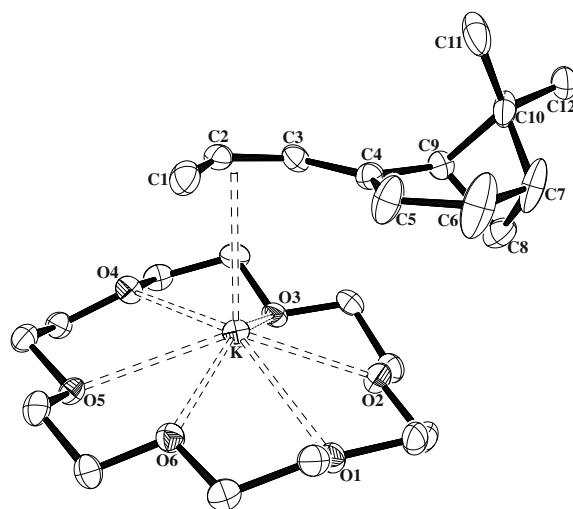


Abbildung 16. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3c-18K6** mitausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]: K–O(18K6) 2.8075(13)–2.9404(13), K–C1 3.161(2), K–C2 3.0015(18), K–C3 3.1284(18), K–C4 3.515(2), K–C5 3.799(2), C1–C2 1.367(3), C2–C3 1.407(3), C3–C4 1.424(2), C4–C5 1.358(3), C1–C2–C3 132.8(2), C2–C3–C4 129.34(18), C3–C4–C5 129.28(18).

Basierend auf diesen beiden Molekülstrukturen wird somit ersichtlich, dass die sterischen Eigenschaften der C2-Substituenten einen entscheidenden Einfluss auf die Flexibilität und demnach auch auf den bevorzugten Bindungsmodus der enantiomerenreinen Pentadienyl-Liganden besitzen.

Neben den Molekülstrukturen erfolgt die Charakterisierung der beiden 18-Krone-6-Ether-Komplexe in Lösung anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur. Ausgewählte ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen sind in der Tabelle 4

aufgeführt. Basierend auf den NOESY-Experimenten kann eindeutig bestätigt werden, dass, identisch zu den Molekülstrukturen, ausschließlich die *U*-Konformationen der Pentadienylfragmente vorliegen. Die jeweils zu beobachtenden NOE-Wechselwirkungen sind dabei analog zu den Kaliumsalzen **3a** und **3c**. In der Abbildung 17 sind diese schematisch anhand der Verbindung **3c-18K6** dargestellt.



Abbildung 17. NOE-Wechselwirkungen bei der Verbindung **3c-18K6** in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur.

Die Methylenprotonen des 18-Krone-6-Ethers erscheinen in **3a-18K6** und **3c-18K6** jeweils als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.23 \text{ ppm}$ im ^1H -NMR Spektrum sowie *ca.* $\delta = 70.0 \text{ ppm}$ im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum. Beide Resonanzen deuten darauf hin, dass eine Koordination zum Kaliumkation vorliegt.^[70] Da es sich hierbei, im Vergleich zum freien Kronenether ($\delta = 3.39 \text{ ppm}$, $\delta = 70.59 \text{ ppm}$),^[73] jedoch nur um eine geringfügige Hochfeldverschiebung der beiden Resonanzen handelt, kann nichtvollständig ausgeschlossen werden, dass eine Separierung beider Ionen (PdI^- und K^+ -18-Krone-6-Ether) in Lösung vorliegt.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen der Pentadienyl-Kohlenstoffatome weisen in den beiden 18-Krone-6-Ether-Komplexen nahezu identische chemische Verschiebungen auf, während jedoch in den beiden ^1H -NMR Spektren signifikante Unterschiede zu verzeichnen sind. Analog zu dem Kaliumsalz **3a** wird durch die Einführung der Methylgruppe an der C2-Position eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Resonanz um *ca.* 6 ppm beobachtet. In den ^1H -NMR Spektren werden die terminalen, olefinischen Protonen H5 als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.44\text{--}4.39 \text{ ppm}$ (**3a-18K6**) beziehungsweise als breites Singulett bei $\delta = 4.50 \text{ ppm}$ (**3b-18K6**) detektiert. Für die Protonen an den terminalen C1-Positionen liegen erneut zwei unabhängige Resonanzen vor. Analog zu den Kaliumsalzen **3a** und **3c** können für die endozyklischen Protonen geringfügige Hochfeldverschiebungen verzeichnet werden (H1-endo: $\delta = 4.03 \text{ ppm}$ (**3a-18K6**), $\delta = 4.13 \text{ ppm}$ (**3c-18K6**)). Am tieffeldverschobensten sind die Resonanzen der H3-Atome ($\delta = 3.74 \text{ ppm}$ (**3a-18K6**), 3.87 ppm (**3c-18K6**)). Folglich liegt in beiden Verbindungen eine erhöhte Elektronendichte

am mittleren Kohlenstoffatom C3 vor. Dies wiederum spricht dafür, dass die negative Ladung der Pentadienylfragmente in beiden 18-Krone-6-Ether-Komplexen an den C3-Positionen lokalisiert ist. Entgegen der Molekülstruktur von **3c-18K6** kann in Lösung die Existenz des η^3 -U-Bindungsmodus jedoch nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 4. Spektroskopische Details für die 18-Krone-6-Ether-Komplexe **3a-18K6** und **3c-18K6** in Benzol- d_6 bei 298 K.

¹ H-NMR Daten [ppm]		
	3a-18K6	3c-18K6
18K6	3.23 (s)	3.23 (s)
H1-<i>exo</i>	3.85–3.81 (m)	3.95 (dd); $J = 10.66$ Hz, $J = 2.64$ Hz
H1-<i>endo</i>	4.03 (“d”); $J = 3.26$ Hz	4.13 (dd); $J = 16.19$ Hz, $J = 2.89$ Hz
H2	–	6.74 (ddd); $J = 16.31$ Hz, $J = 10.54$ Hz, $J = 8.78$ Hz
H3	3.74 (“d”); $J = 2.01$ Hz	3.87 (d); $J = 8.78$ Hz
H5	4.44–4.39 (m)	4.50 (“br s”)
¹³ C{ ¹ H}-NMR Daten [ppm]		
18K6	70.0	70.2
C1	77.5	76.7
C2	143.0	136.9
C3	83.1	84.8
C4	150.1	150.9
C5	82.0	81.3

3.3 Erdalkalimetall-Komplexe

Lange Zeit galt die Organometallchemie der Erdalkalimetalle, mit Ausnahme der des Magnesiums, sowohl aus akademischer als auch aus industrieller Sicht als wenig interessant. Dies begründete sich durch die thermische Instabilität und hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Verbindungsklasse.^[74] Während bereits Anfang des 20. Jahrhunderts die Einzigartigkeit von Magnesiumorganylen in der Synthesechemie, insbesondere durch die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in C–C Kupplungsreaktionen durch Grignard demonstriert werden konnte,^[75a–c] dauerte es nahezu ein halbes Jahrhundert bis die schweren Homologe an Bedeutung gewannen. Analog zu den Übergangsmetallorganylen spielte auch hierbei der Cp-Ligand eine wesentliche Rolle. Erste Darstellungsversuche der Erdalkalimetall-Metallocene (Cp₂Be,^[76] Cp₂Mg,^[77] Cp₂EA (EA = Ca, Sr und Ba)^[78a–c]) wurden jedoch vor allem dadurch erschwert, dass, bedingt durch die wesentlich größeren Ionenradien (KZ = 6: Be²⁺ 0.45 Å, Mg²⁺ 0.72 Å, Ca²⁺ 1.00 Å, Sr²⁺ 1.18 Å, Ba²⁺ 1.35 Å)^[79] und die damit involvierten höheren Koordinationszahlen (KZ = 8–10) vornehmlich polymere Materialien

gebildet wurden. Um das Löslichkeitsproblem zu umgehen, wurden in den darauf folgenden Jahren zahlreiche Modifikationen des klassischen Cyclopentadienyl-Liganden vorgenommen. Durch Verwendung von sterisch anspruchsvollen π -Systemen konnte die gezielte Herstellung von monomeren Erdalkalimetall-Verbindungen realisiert werden, die sowohl in protischen als auch in aliphatischen Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit aufweisen. Neben dem Penta-methylcyclopentadienyl-Liganden (Cp^*)^[80a-e] eigneten sich hierzu vor allem das monoalkylierte *tert*-Butylcyclopentadienylsystem^[81] und die mehrfach substituierten Tris-*tert*-butylcyclopentadienyl-^[82] und Tetra-*iso*-propylcyclopentadienylfunktionen.^[83a,83b] Ausgehend vom Tetra-*iso*-propylcyclopentadienylliganden konnten zudem erste Halbsandwich-Verbindungen isoliert werden, die vornehmlich durch Halogenatome verbrückt werden und somit eine dimere Struktur besitzen.^[84] Eine Übersicht der bis dato isolierten Verbindungen, die sich nahezu ausschließlich auf den Cyclopentadienyl-Liganden beziehen, kann aus den hier zitierten Übersichtsartikeln entnommen werden.^[29,85a,85b]

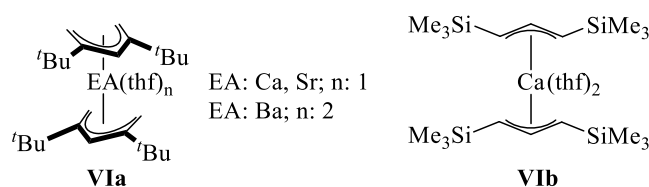


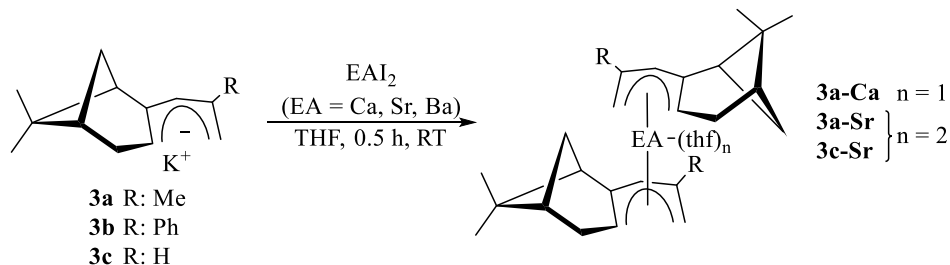
Abbildung 18. Bis(pentadienyl)-^[62,86] beziehungsweise Bis(allyl)-^[87] Erdalkalimetall-Komplexe.

Für die Allyl- und Pentadienyl-Liganden sind hingegen nur wenige, vollständig charakterisierte Verbindungen bekannt. Diese sind in der Abbildung 18 schematisch dargestellt. Die Stabilisierung wird dabei maßgeblich durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten in **VIa** und den TMS-Gruppen in **VIb** hervorgerufen. Im Folgenden soll der Fokus somit auf der Synthese und Charakterisierung von offenen Metallocenen der schweren Erdalkalimetalle liegen, die auf den enantiomerenreinen Liganden **3a-c** basieren.

3.3.1 Offene Erdalkalimetall-Metallocene

Zur Herstellung der offenen Metallocene der schweren Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium wird eine klassische Salzmetathese durchgeführt (Schema 4). Dazu werden die Erdalkalimetalldiiodide in THF suspendiert vorgelegt und durch Erhitzen in die THF-Addukte überführt. Nach der Zugabe der Kaliumsalze **3a**, **3b** und **3c** entstehen innerhalb von wenigen Minuten intensiv gelbgefärbte Suspensionen mit voluminösen Niederschlägen. Vor Entfernen

des Lösungsmittels gilt es diese mittels Filtration zu separieren. Das THF selbst darf dabei aber nicht vollständig entfernt werden. Die noch feuchten Rückstände werden anschließend in Hexan aufgenommen und bei -30°C aufbewahrt.



Schema 4. Synthese der offenen Erdalkalimetall-Metallocene.

Die offenen Metallocene der Erdalkalimetalle sind durch ihre extremen Empfindlichkeiten gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff gekennzeichnet, wobei bereits geringe Mengen an Sauerstoff zur Zersetzung der Produkte führen. Folglich gestaltet sich die Charakterisierung dieser Verbindungen als äußerst schwierig. Die Aufnahme von Massenspektren, die Anfertigung der Elementaranalysen und die Bestimmungen der Schmelzpunkte sind selbst unter besonderer Sorgfalt nur bedingt möglich. Selbst die Isolierung von Einkristallen gestaltet sich als äußerst kompliziert, da neben den oben genannten Empfindlichkeiten eine starke Abhängigkeit bezüglich des Lösungsmittels vorliegt. Wird die Extraktion der Rückstände ausschließlich mit THF durchgeführt, entstehen aus den konzentrierten Lösungen hochviskose Öle. Insofern das Lösungsmittel vor der Aufarbeitung vollständig am Ölpumpen-vakuum entfernt wird und die Rückstände in Hexan aufgenommen werden, entstehen hingegen amorphe Feststoffe. Schon geringste Spuren an THF induzieren dagegen die Bildung von Einkristallen. Trotz der erschwerten Kristallisationsbedingungen kann für die Calciumverbindung **3a-Ca** eine Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Molekülstruktur des offenen Calciocens **3a-Ca** ist in der Abbildung 19 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in der Tabelle 5 aufgelistet.

Das offene Calciocen **3a-Ca** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül. Durch den sterisch anspruchsvollen Pentadienyl-Liganden **3a** und der zusätzlichen Koordination eines THF-Moleküls wird die Ausbildung einer polymeren Struktur verhindert. Intermolekulare Wechselwirkungen, wie sie für das Decamethylcalciocen beobachtet werden,^[80e] können ausgeschlossen werden. Es

liegen keine nennenswert kurzen Kontakte vor. Die beiden enantiomerenreinen Pentadienyl-Liganden liegen jeweils im η^5 -U Modus vor. Da die Ca–C Bindungsanstände deutlich länger sind als in den offenen Metallocenen der Übergangsmetalle,^[69] können kovalente Wechselwirkungen zwischen dem Ligandensystem und dem Calciumatom ausgeschlossen werden. Sie liegen zwischen 2.6217(18) Å und 2.9181(19) Å und nehmen in Richtung der terminalen Kohlenstoffatome der Pentadienyleinheiten zu.

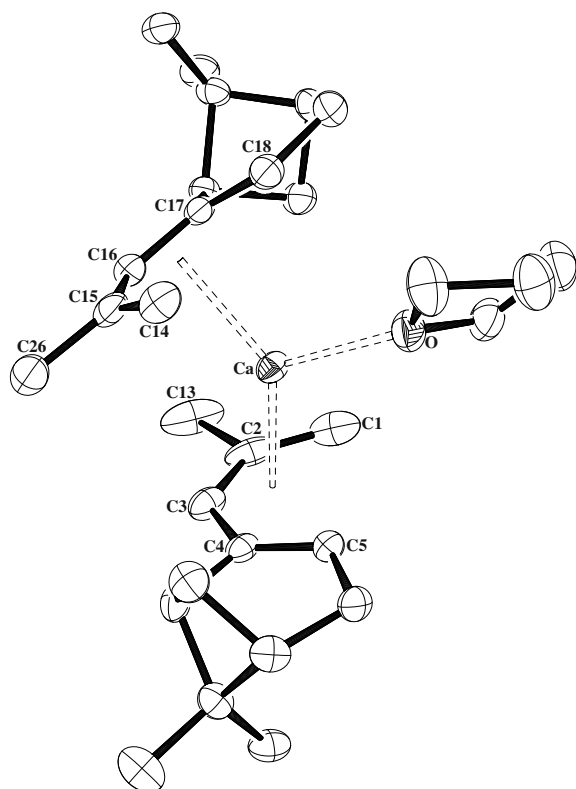


Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **3a-Ca**.

C–C(terminal)	3.205/3.235
EA–C1/C14	2.728(2)/2.713(2)
EA–C2/C15	2.6896(18)/2.6531(18)
EA–C3/C16	2.6577(19)/2.6217(18)
EA–C4/C17	2.7426(16)/2.7422(17)
EA–C5/C18	2.8009(18)/2.9181(19)
EA–C (av.)	2.727±0.085
EA–O	2.3400(13)
Pdl _{pl.} –EA	2.210/2.234
Pdl _{c.} –EA	2.261/2.265
Pdl _{cl.} –EA–Pdl _{c2.}	135.6
Pdl _{cl.} –EA–O	116.1
Pdl _{c2.} –EA–O	108.2
$\alpha_{pl.}$	25.3
χ	28.4

Abbildung 19. ORTEP-Darstellung von **3a-Ca** ohne Wasserstoffatome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ein ähnlich großer Längenbereich von 2.74(2) bis 2.81(2) Å wurde bereits durch Hanusa *et al.*^[86] in dem bis dato einzigen, literaturbekannten offenen Calciocen [Ca(2,4-*t*Bu₂C₅H₅)₂(thf)] beobachtet und durch weiterführende Arbeiten von Walter *et al.*^[62] bestätigt. Der kürzeste Abstand liegt dabei stets für die mittleren Kohlenstoffatome vor (Ca–C3 2.6577(19) Å, Ca–C16 2.6217(18) Å), sodass die negative Ladung der Pentadienyl-Liganden primär an dieser Position lokalisiert vorliegt.

Ausgehend von dem Decamethylcalciocen (η^5 -Cp*)₂Ca^[80e] sowie dem Bis(allyl)-Calcium-Komplex [Ca{1,3-SiMe₃})₂C₃H₃}(thf)₂]^[87] können derart große Ca–C-Längenunterschiede nicht verzeichnet werden. Sie belaufen sich auf gerade einmal 0.07 Å ((η^5 -Cp*)₂Ca) und 0.014 Å ([Ca{1,3-SiMe₃})₂C₃H₃}(thf)₂]).^[87] Mit durchschnittlichen Bindungslängen von

2.64(2) Å für das Cyclopentadienylanion sowie 2.654(5) Å für die Allylfunktion kann von einer nahezu gleichmäßigen Anlagerung beider Ligandensysteme an die Calciumatome ausgegangen werden. Demzufolge müssen die sterischen Eigenschaften (Kapitel 3.5), sowie die außerordentlich hohe Flexibilität (Kapitel 3.6) des hier eingesetzten Pentadienyl-Liganden **3a** für das zu beobachtende Koordinationsverhalten maßgeblich sein. Neben den beiden Pentadienyl-Liganden koordiniert ebenfalls ein THF-Molekül an das Ca-Atom. Das Molekül besitzt dabei eine annähernde, nicht kristallographische C_2 -Symmetrie. Die zweizählige Achse verläuft durch die Ca- und O-Atome. Demzufolge liegt, definiert durch die Zentroide der Pentadienyl-Liganden, sowie dem Sauerstoffatom des THF Moleküls eine *pseudo* trigonal planare Koordinationssphäre um das Erdalkalimetallatom vor ($\text{Pdl}_{c1}.\text{--Ca--Pdl}_{c2}$ 135.6 °, $\text{Pdl}_{c1}.\text{--Ca--O}_{thf}$ 116.1 °, $\text{Pdl}_{c2}.\text{--Ca--O}_{thf}$ 108.2 °). Eine ähnliche Anordnung der π -Ligandensysteme zueinander wurde bereits in unterschiedlich substituierten Bis(cyclopentadienyl)-calcium-Komplexen, wie in $[\text{Ca}(\text{tBuC}_5\text{H}_4)_2(\text{thf})_2]$ 133.3 °^[81], $[\text{Ca}\{1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2(\text{thf})]$ 135.4 °^[88] und $[\text{Ca}(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{-(dme)}]$ 134.8 °^[89] vorgefunden. Ausgehend vom klassischen Decamethylcalciocen (KZ = 6) beträgt die Abwinklung der beiden Cyclopentadienyl-Liganden hingegen 147.7 °(146.3 °).^[80e] Neben den sterischen Eigenschaften der Ligandensysteme wird dieses Verhalten somit primär durch die Koordinationszahl des Erdalkalimetallatoms bestimmt. Unabhängig von der Koordinationszahl werden aber für die Bis(cyclopentadienyl)calcium-Verbindungen Kippwinkel (Winkel zwischen den Ebenen der beiden π -Liganden; $\alpha_{pl.}$) von mindestens 36.0 ° beobachtet.^[80e,81,88,90] So findet man bei dem von Hanusa *et al.* pulzierten offenen Calciocen und auch in **3a-Ca** deutlich geringerer Wert von 33.7 °^[86] und 25.3 °. Hervorgerufen wird dies insbesondere durch die sterisch Gegebenheiten. Da Pentadienyle im Allgemeinen sterisch anspruchsvoller sind als die zyklischen Ligandensysteme, lassen sich somit die kleineren Kippwinkel erklären.

Nichtsdestotrotz stellen die gewinkelten Strukturen der Metallocene der schweren Erdalkalimetalle eine strukturelle Besonderheit dar, die sich nicht nur durch die sterischen Eigenschaften der Ligandensysteme, sondern auch durch elektronische Effekte erklären lassen. Ausgehend von zahlreichen Strukturanalysen isolierter Decamethylmetallocene in der Gasphase mittels Elektronenbeugung^[80a-d] und im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse^[80e,91] sind mehrere Ansätze diesbezüglich diskutiert worden. Häufig in der Literatur vorzufinden ist das elektrostatische Modell, in dem die anionischen Liganden eine Polarisierung der Erdalkalimetall-s-Orbitale und folglich die Ausbildung eines Dipolmoments bewirken (Abbildung 20).^[85a,92a-c] Weitere Erklärungsansätze hierfür stützen sich auf den Van-der-

Waals-Wechselwirkungen^[93a-d] und der (n-1)d-Orbitalbeteiligung der Erdalkalimetallatome. Basierend auf Letzterem wird davon ausgegangen, dass aufgrund relativistischer Effekte der schweren Erdalkalimetalle eine verringerte energetische Separierung zwischen den ns und (n-1)d-Orbitalen vorliegt.^[94a,94b] Demnach ist eine Hybridisierung zwischen diesen beiden Orbitalen wahrscheinlicher. Folge ist eine gewinkelte Anordnung der Liganden zueinander. Da im Falle des Magnesiums maximal eine Hybridisierung zwischen den s- und p-Orbitalen stattfinden kann, lässt sich dadurch die lineare Struktur des Magnesiocens erklären.^[95]

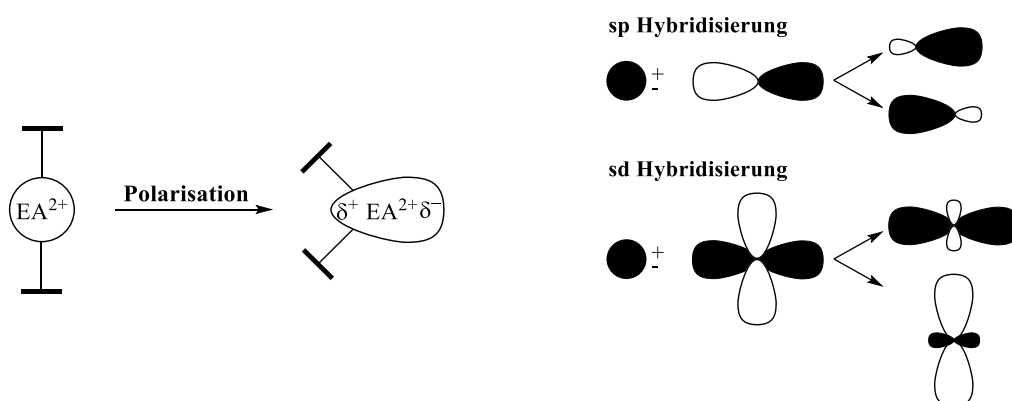


Abbildung 20. Deutungsversuche für das Abwinkeln der Cp-Liganden in den Metalloenen der schweren Erdalkalimetalle.

Für die offenen Strontiocene **3a-Sr** und **3c-Sr** sind aus konzentrierten Hexanlösungen ebenfalls für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, hellgelbe Einkristalle erhalten worden. Im Gegensatz zum offenen Calciocin **3a-Ca** handelt es sich aber um äußerst temperatur-empfindliche Substanzen. Erst nach mehrmonatiger Aufbewahrung bei tiefen Temperaturen ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) konnten die beiden Verbindungen als kristalline Feststoffe erhalten werden. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur sind diese erneut in Lösung gegangen, sodass die Isolierung schwierig und die Ausbeuten demzufolge gering sind. Neben den Molekülstrukturen ist eine Charakterisierung der Strontiumverbindung **3a-Sr** durch NMR-Spektroskopie möglich gewesen.

Die ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen befinden sich in der Abbildung 21. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 6 aufgelistet. Das offene Strontiocin **3a-Sr** kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P3_121$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Durch das Vorliegen einer kristallographischen C_2 -Achse kann das Molekül komplettiert werden. Für die Verbindung **3c-Sr** wird hingegen die monokline Raumgruppe $P2_1$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit vorgefunden. Im Vergleich zum offenen Calciocin **3a-Ca** werden

deutlich größere Abstände zwischen dem Erdalkalimetallatom und den Kohlenstoffatomen der Pentadienyleinheiten beobachtet. Der durchschnittliche Sr–C Bindungsabstand beträgt $2.917 \pm 0.037 \text{ \AA}$ für Verbindung **3a-Sr**, $2.937 \pm 0.065 \text{ \AA} / 2.924 \pm 0.080 \text{ \AA}$ für **3c-Sr** (Ca–C(av.) $2.727 \pm 0.085 \text{ \AA}$). Die Zunahme von *ca.* 0.20 \AA steht mit dem größer werdenden Ionenradius von 1.06 \AA (Ca^{2+} , KZ = 7) nach 1.31 \AA (Sr^{2+} , KZ = 8) im Einklang.^[79] Eine derartige Beobachtung konnte bereits für die offenen Metallocene des Typs $[\text{EA}(2,4\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{thf})_n]$ (EA: Ca, Sr; $n = 1$, EA: Ba, $n = 2$)^[62] und die allylische Verbindung $[\text{EA}(1,3\text{-C}_3\text{H}_3)_2(\text{thf})_2]$ (EA: Ca^[87], Sr^[96]) gemacht werden. Der kürzeste Sr–C Bindungsabstand ist der zum mittleren Kohlenstoffatom C(3) mit $2.862(4) \text{ \AA}$ (**3a-Sr**), $2.8915(19)/2.8574(17)$ (**3c-Sr**, Molekül 1) und $2.8110(18)/2.8290(16)$ (**3c-Sr**, Molekül 2).

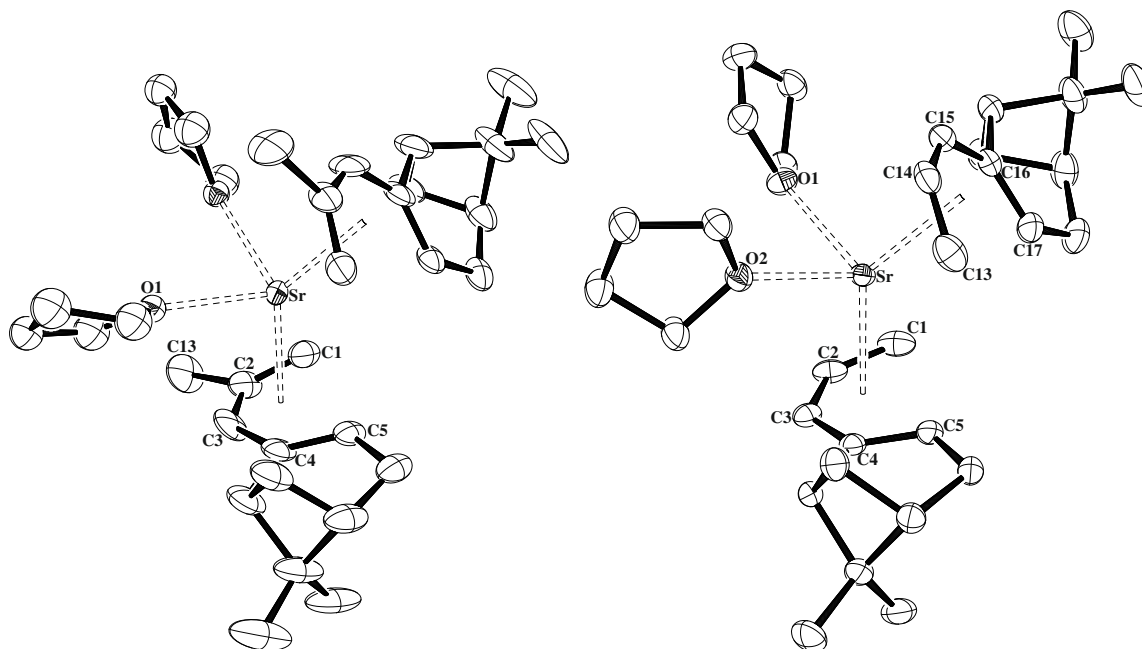


Abbildung 21. ORTEP-Darstellung von **3a-Sr** (links) ohne Wasserstoffatome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Verbindung kristallisiert mit einem nicht koordinierendem THF Molekül aus, welches der Übersicht halber nicht abgebildet ist. ORTEP-Darstellung von **3c-Sr** (rechts) ohne Wasserstoffatome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In beiden offenen Strontiocenen kann die Koordination zweier THF-Moleküle beobachtet werden, sodass die Metallatome eine *pseudo* tetraedrische Koordinationssphäre besitzen. Demzufolge liegt eine Koordinationszahl von KZ = 8 vor. Prinzipiell sind bei den Erdalkalimetallverbindungen Koordinationszahlen von 8 bis 12 möglich, wobei die Tendenz innerhalb der Gruppe von Calcium nach Barium mit größer werdendem Ionenradius zunimmt.^[97] Interessanterweise wurde jedoch für das offene Strontiocen $[\text{Sr}(2,4\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{thf})]$ trotz nahezu identischer EA–C Bindungslängen lediglich die Koordination von einem THF-

Molekül (KZ = 7) gefunden. Hervorgerufen wird dieser wesentliche Unterschied einerseits durch die Flexibilität der Pentadienylfragmente andererseits aber auch durch die sterischen Eigenschaften der beiden Ligandensysteme (*t*Bu *versus* Bizeyklus).

Um eine aussagekräftige Beurteilung bezüglich der sterischen Eigenschaften treffen zu können, wird der Konformationswinkel χ herangezogen. Dieser ist definiert als der Winkel zwischen den Ebenen, die jeweils durch das Metallatom, den Zentroiden zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen (C1, C5) sowie den mittleren Kohlenstoffatomen aufgespannt werden. Bei einem Konformationswinkel von $\chi = 0^\circ$ wird von einer *syn-ekliptischen* Konformation gesprochen, während bei einem 180° Winkel von einer *anti-ekliptischen* Anordnung der Pentadienyl-Liganden ausgegangen werden kann. Die idealisierten Anordnungen zweier Pentadienyl-Liganden zueinander sind in der Abbildung 22 dargestellt.

Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen [Å]/Bindungswinkel [°] der offenen Strontiocene **3a/c-Sr**.

	3a-Sr^a	3c-Sr^b	
C...C(terminal)	3.246	3.247/3.285	3.240/3.228
EA-C1/C13	2.918(4)	2.954(2)/2.928(2)	2.978(2)/2.9704(17)
EA-C2/C14	2.904(4)	2.8916(19)/2.8701(19)	2.8617(17)/2.8539(16)
EA-C3/C15	2.862(4)	2.8915(19)/2.8574(17)	2.8110(18)/2.8290(16)
EA-C4/C16	2.942(3)	2.9535(17)/2.9673(18)	2.9448(16)/2.9372(17)
EA-C5/C17	2.958	2.9739(18)/3.080(2)	3.0445(18)/3.0097(17)
EA-C (av.)	2.917±0.037	2.937±0.065	2.924±0.080
EA-O1/O2	2.528(4)/2.603(5)	2.5255(13)/2.5494(13)	2.5765(13)/2.5491(13)
Pdl _{pl.} -EA	2.426	2.450/2.471	2.478/2.462
Pdl _{c.} -EA	2.485	2.505/2.501	2.502/2.493
Pdl _{c1.} -EA-Pdl _{c2.}	133.3	133.2	136.1
Pdl _{c1.} -EA-O1	118.8	112.2	108.3
Pdl _{c1.} -EA-O2	96.5	104.5	107.2
Pdl _{c2.} -EA-O1		103.2	105.8
Pdl _{c2.} -EA-O2		111.3	107.2
$\alpha_{pl.}$	67.9	65.5	59.2
χ	50.0	39.0	27.7

^a Die Verbindung kristallisiert mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. ^b Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Für die Verbindung **3a-Sr** wird eine nahezu *gauche-I* Anordnung mit $\chi = 50.0^\circ$ beobachtet, während in **3a-Ca** eher von einer *syn-ekliptischen* Konformation ($\chi = 28.4^\circ$) ausgegangen werden kann. Bei dem an der C2-Position unsubstituierten Ligandensystem **3c** liegen für die beiden unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit Konformationswinkel von 39° beziehungsweise 27.7° vor. Im Vergleich zu den literaturbekannten, enantiomerenreinen

offenen Metallocenen handelt es sich hierbei um die kleinsten, bis dato strukturell nachgewiesenen Werte. Ausgehend von den offenen Übergangsmetall-Metallocenen werden Konformationswinkel von 72.5° (**3a-Fe**), $84.2^\circ/89.0^\circ$ (**3a-Cr**), $82.0^\circ/87^\circ$ (**3a-V**) und $84.7^\circ/86.1^\circ$ (**3a-Ti**) vorgefunden.^[69]

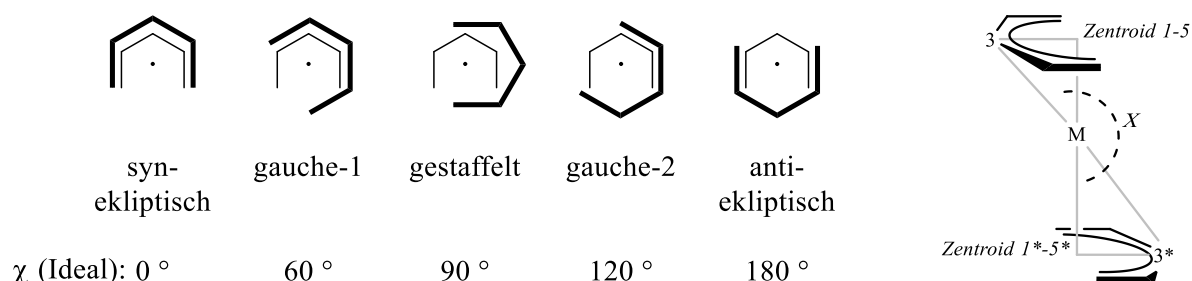


Abbildung 22. Theoretisch mögliche Konformationswinkel (links). Berechnung des Konformationswinkels (rechts).

Im Gegensatz dazu werden bei den offenen Erdalkalimetall-Metallocenen, basierend auf dem achiralen Di-*tert*-butylpentadienylliganden, die sterischen Wechselwirkungen durch eine *anti-ekliptische* beziehungsweise *gauche-2* Anordnung minimiert. Diese Beobachtungen lassen die Schlussfolgerung zu, dass es sich beim Di-*tert*-butylpentadienylliganden um ein sterisch anspruchsvolleres System handelt, oder aber, dass die enantiomerenreinen Liganden **3a** und **3c** ein deutlich flexibleres Koordinationsverhalten besitzen. Eine geometrische Konsequenz bezüglich der steigenden Koordinationszahl und dem damit im direkten Zusammenhang stehenden Konformationswinkel, ist die drastische Zunahme des Kippwinkels ($\Delta\alpha_{pl}$ 42.6° **3a-Sr**, $40.2^\circ/33.9^\circ$ **3c-Sr**), während die Winkel zwischen den Zentroiden und den Strontiumatomen nahezu unverändert bleiben. Abhängig von der Angriffsrichtung der Lewis Base (THF) kommt es zu einer Annäherung der mittleren beziehungsweise der terminalen Kohlenstoffatome (**3a-Ca**: 3.824 \AA C3–C16; **3a-Sr**: 3.917° \AA C1–C5/C5–C1; **3c-Sr**: 3.844 \AA C1–C17, 3.847 \AA C5–C13). Ausgehend von den van der Waals Radien des Kohlenstoffatoms und der Methylgruppe ($1.7 \text{ \AA}/2.0 \text{ \AA}$)^[98] können intermolekulare C...C Wechselwirkungen jedoch ausgeschlossen werden.

Neben den Charakterisierungen mittels Röntgenstrukturanalysen sind für die Verbindungen **3a-Ca** und **3a-Sr** NMR-spektroskopische Untersuchungen in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Zur eindeutigen Zuordnung aller ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen (siehe Tabelle 7) sind zudem 2D-NMR Spektren gemessen worden. In beiden Verbindungen lässt sich durch NOESY-Experimente eindeutig das Vorliegen der *U*-Konformation nachweisen. Die zu beobachtenden NOE-Wechselwirkungen zwischen den olefinischen

Protonen sind exemplarisch anhand des offenen Calciocens **3a-Ca** in der Abbildung 23 dargestellt. Im Vergleich zum Kaliumsalz **3a** werden sowohl für die ^1H - als auch für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen Verschiebungen in das Tieffeld beobachtet. Hervorgerufen wird die damit einhergehende verringerte Elektronendichte an den betreffenden H- und C-Atomen durch die jeweils vorliegenden, unterschiedlichen Oxidationsstufen der Metalle (K^+ vs. EA^{2+}).

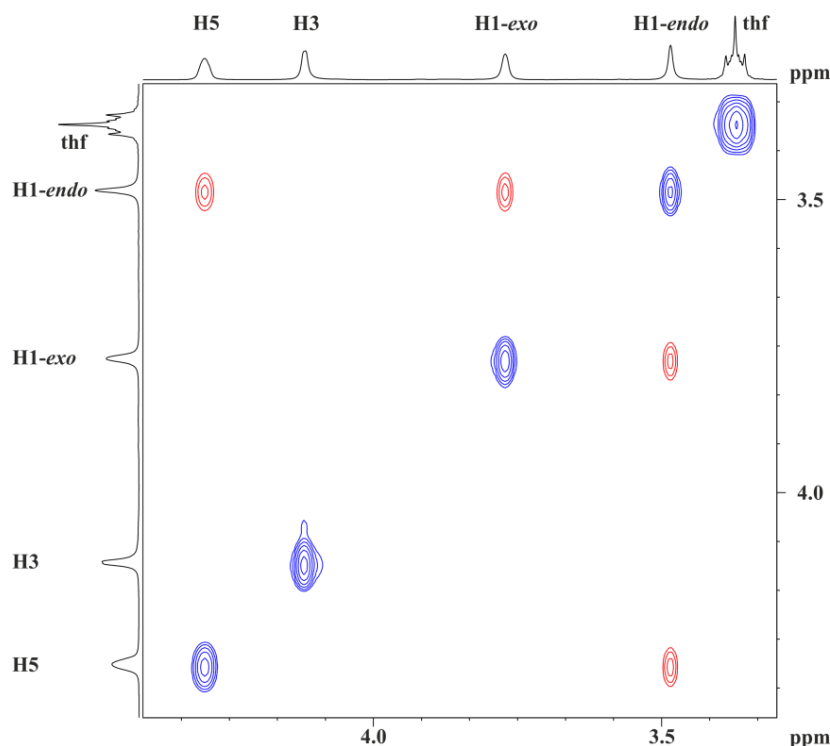


Abbildung 23. Ausschnitt des NOESY-NMR Spektrums der Verbindung **3c-Ca**, aufgenommen Benzol- d_6 bei Raumtemperatur.

Interessanterweise werden die ^1H -NMR Resonanzen für die Strontiumverbindung zusätzlich um 0.2-0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben. Einzige Ausnahme stellt das an der C3-Position befindliche Proton dar. Möglicherweise kann diese Beobachtung auf den in den Molekülstrukturen jeweils vorliegenden Kippwinkel zurückgeführt werden. In **3a-Sr** befindet sich H3 deutlich weiter vom Metallatom entfernt als in **3a-Ca**, sodass dieses Proton eine geringe Entschirmung des äußeren Feldes erfährt. Dass es sich sowohl beim Kaliumsalz als auch bei den Erdalkalimetall-Verbindungen um ionische Systeme handelt, wird ebenfalls durch einen direkten Vergleich der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen der offenen Übergangsmetall-Metallocene bestärkt. In den ^1H -NMR Spektren von **3a**, **3a-Ca** und **3a-Sr** liegen für die Resonanzen der olefinischen Protonen nahezu identische chemische Verschiebungen vor ($\delta = 3$ bis 4 ppm). Dieses Verhalten konnte bereits anhand verschiedener Erdalkalimetall-Komplexe gezeigt werden.^[81,90,99] Für die Übergangsmetall-Komplexe

werden hingegen, abhängig vom Metallatom, deutlich größere Signalbereiche beobachtet (**3a-Ti**: –1.35 bis 6.32 ppm, **3a-Fe**: –2.07 bis 4.09 ppm). Noch gravierendere Unterschiede finden sich aber für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen (Tabelle 7).

Tabelle 7. Spektroskopische Details für das Kalium-Pentadienid **3a**, die Erdalkalimetall-Metallocene **3a-Ca**, **3a-Sr** und den offenen Metallocenen **3a-Ti**, **3a-Fe** bei 298 K.

^1H -NMR Daten [ppm]					
	3a^a	3a-Ca^b	3a-Sr^b	3a-Ti^b	3a-Fe^c
H1-<i>exo</i>	3.27–3.22 (m)	3.77 (brs)	3.98–3.83 (m)	0.56 (dd) $J = 5.15\text{ Hz}$ $J = 2.64\text{ Hz}$	1.17–0.99 (m)
H1-<i>endo</i>	3.08 (“d”) $J = 2.76\text{ Hz}$	3.48 (brs)	3.78 (brs)	–1.35 (“d”) $J = 5.27\text{ Hz}$	–2.07 (brs)
H3	3.11 (“d”) $J = 2.01$	4.12 (brs)	3.98–3.83 (m)	6.32 (“d”) $J = 2.51\text{ Hz}$	4.09 (brs)
H5	3.78–3.73 (m)	4.29 (brs)	4.52 (brs)	1.91 (“d”) $J = 3.76\text{ Hz}$	2.14–1.98 (m)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten [ppm]					
C1	75.7	77.1	78.9	64.2	46.0
C2	143.0	149.6	147.2	118.3	98.7
C3	82.5	89.1	86.6	112.6	84.1
C4	149.4	154.0	152.8	134.3	115.2
C5	84.1	89.2	89.2	87.5	67.9
Die NMR Spektren sind in THF- d_8^a , Benzol- d_6^b und Toluol- d_8^c aufgenommen worden.					

3.3.2 Erdalkalimetall-Verbindungen in der Katalyse

Erdalkalimetall-Komplexe, insbesondere basierend auf Calcium, haben in den letzten Jahren einen immensen wissenschaftlichen Aufschwung erfahren und dies ist deren Einsatz in der homogenen Katalyse geschuldet. Neben zahlreichen Hydrofunktionalisierungsreaktionen von Alkenen (Hydrierung, Hydroaminierung, Hydrophosphinierung, Hydrosilylierung) liegt der primäre Fokus auf der Herstellung katalytisch aktiver Verbindungen, die dazu in der Lage sind, aktivierte Alkene sowie polare Monomere zu polymerisieren. Einen Überblick der bisher durchgeführten katalytischen Reaktionen bietet der von Harder veröffentlichte Übersichtsartikel.^[100] Besonders hervorzuheben sind hierbei die Polymerisationsreaktionen von zyklischen Estern, wie dem Lactid. Bei dem Polymerisationsprodukt (Polylactid, PLA) handelt es sich um ein sogenanntes Biopolymer. Basierend auf der jeweils vorliegenden Stereochemie kann prinzipiell zwischen den in der Abbildung 24 dargestellten Polymeren unterschieden werden. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen und somit physikalischen

Eigenschaften ergeben sich für diese Verbindungsklasse weitläufige Einsatzbereiche.^[101a-c] Im Gegensatz zu den Standardkunststoffen (PE, PP usw.) kann PLA wiederverwertet beziehungsweise durch Mikroorganismen und Enzyme biologisch abgebaut werden. Das hierbei anfallende Kohlenstoffdioxid kann wiederum für die Rohstoffgewinnung (stärke- oder zuckerhaltige Naturstoffe wie Mais, Getreide oder Zuckerrohr) verwendet werden. Aufgrund dieses nachhaltigen, umweltschonenden Aspekts (*green chemistry*) greifen viele Großkonzerne, wie beispielsweise BASF, Evonik oder Thyssen Krupp, auf dieses Biopolymer zurück.

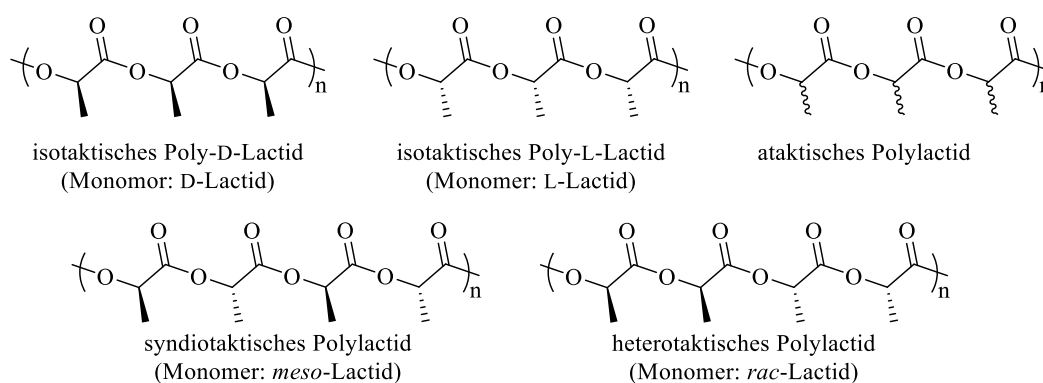


Abbildung 24. Mikrostrukturen des Polylactids.

Den größten Nutzen bringt das Polylactid jedoch für den medizinischen und pharmazeutischen Bereich.^[102a-d] Da der menschliche Organismus PLA-Abbauprodukte resorbieren beziehungsweise Lactat metabolisieren kann, werden diese Polyester als biokompatibel bezeichnet. Wesentliches Problem bei dem Herstellungsprozess ist allerdings, dass der Großteil des heute verwendeten PLA durch Metallalkoxide, basierend auf toxischen Haupt- sowie Nebengruppenmetallen, produziert wird. Der weltweit am häufigsten eingesetzte Katalysator ist das Zinn(II)-ethylhexanolat in Kombination mit einem Alkohol.^[103a,103b] Obwohl dieses System durch die amerikanische FDA (*Food and Drug Administration*) zugelassen worden ist,^[104a-c] kann die Akkumulation von Zinn in die Umwelt bei der Produktion von PLA im Großmaßstab nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Um dies zu umgehen, wurden in den letzten Jahren verstärkt Calciumverbindungen bezüglich ihres katalytischen Verhaltens untersucht.^[100] Die katalytischen Studien beziehen sich hierbei vorzugsweise auf einfache Calciumorganyle. So konnten Feijen und Westermann *et al.* zeigen, dass die Hexamethyldisilazid-Calcium-Verbindung $[\text{Ca}(\text{HMDS})_2(\text{thf})_2]$ in Anwesenheit eines Alkohols (Isopropanol, Methanol oder Polyethylenglykol) das Monomer zu isotaktischem Poly-L-Lactid umsetzt.^[105a-c] Gleiches gilt für den in der Abbildung 25 schematisch dargestellten β -Diketimato-Komplex **VIIa**, der über zwei koordinierende Bistrimethylsilylamidfunktionen

verfügt.^[106a,106b] Wird die Amidogruppe hingegen durch eine Alkoholatgruppe substituiert (**VIIa** X = 1-Phenylethanolat), ist die Verwendung von Additiven nicht mehr notwendig. Um syndio- und heterotaktisches PLA herzustellen, bedarf es hingegen einer stereokontrollierten Ringöffnungspolymerisation, ausgehend von dem *meso*- beziehungsweise *rac*-Lactid. Hierbei wird durch den Einsatz von wohldefinierten *single site* Calcium-Katalysatoren eine Differenzierung zwischen den beiden enantiotopen Acylbindungen des Monomers realisiert. Als äußerst effizient haben sich hierbei insbesondere Calciumkomplexe erwiesen, die durch sterisch äußerst anspruchsvolle Liganden, wie dem Trispyrazolylborat-System (Abbildung 25, **VIIb**)^[107a-e] oder Schiff'sche Basen, wie beispielsweise in Form von dem Salenkomplex **VIIc**^[108a,108b] stabilisiert werden. Eine weitere interessante Verbindungsklasse stellt das von Carpentier *et al.* publizierte Bis(morpholinmethyl)-phenoxysystem **VIIId** dar.^[109]

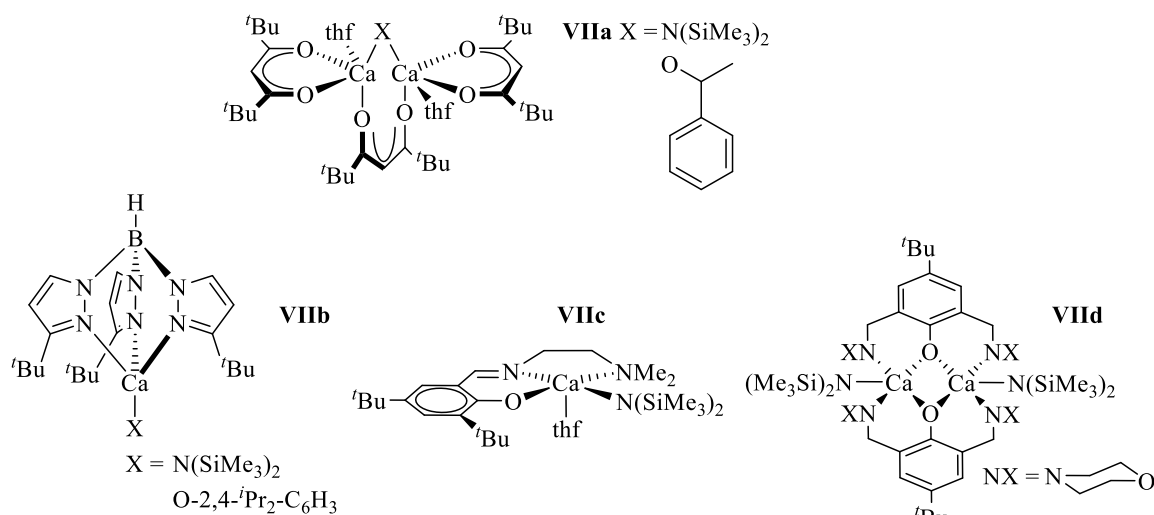


Abbildung 25. Präkatalysatoren für die calciumbasierende Ringöffnungspolymerisation von Lactid.

Bei den hier dargestellten Calcium-Katalysatorsystemen besteht die aktive Gruppe primär aus einer Alkoxidfunktion. Ausgehend von den amidofunktionalisierten Verbindungen wird diese erst durch Addition von Alkoholen generiert. Die Ringöffnungspolymerisation verläuft dabei über den so genannten Koordinations-Insertions-Mechanismus. Dieser wurde erstmals im Jahre 1971 postuliert^[110] und wenige Jahre später durch Kricheldorf *et al.* bestätigt.^[111] Der Mechanismus ist vereinfacht in der Abbildung 26 anhand eines Alkoxy-Calciumkomplexes dargestellt. Zunächst wird das Lactid durch Koordination an das Lewis-azide Calciumatom aktiviert (**VIIIa**). Aufgrund der sterischen Gegebenheiten der Ligandensysteme und des Lactids sollte im Idealfall eine präferierte Angriffsrichtung vorliegen. Durch den folgenden nukleophilen Angriff der Alkoxygruppe auf das Carbonylkohlenstoffatom (**VIIIb**) sowie der

anschließenden Acyl-Sauerstoffspaltung wird das Monomer in die Ca–O Bindung insertiert (**VIIIc**). Nach Ausbildung des Polylactids durch den Kettenwachstum (**VIIIId**) wird letztendlich der Kettenabbruch (**VIIIe**) initiiert. Dieser wird vorzugsweise durch eine salzsaure Hydrolyse bewirkt. Häufig zu beobachtende Nebenreaktionen während dieses Katalysmechanismus sind die intra- und intermolekulare Transesterifikationen. Diese können einerseits durch das sogenannte *backbiting* und andererseits durch Kettentransferreaktionen hervorgerufen werden.^[112a,112b]

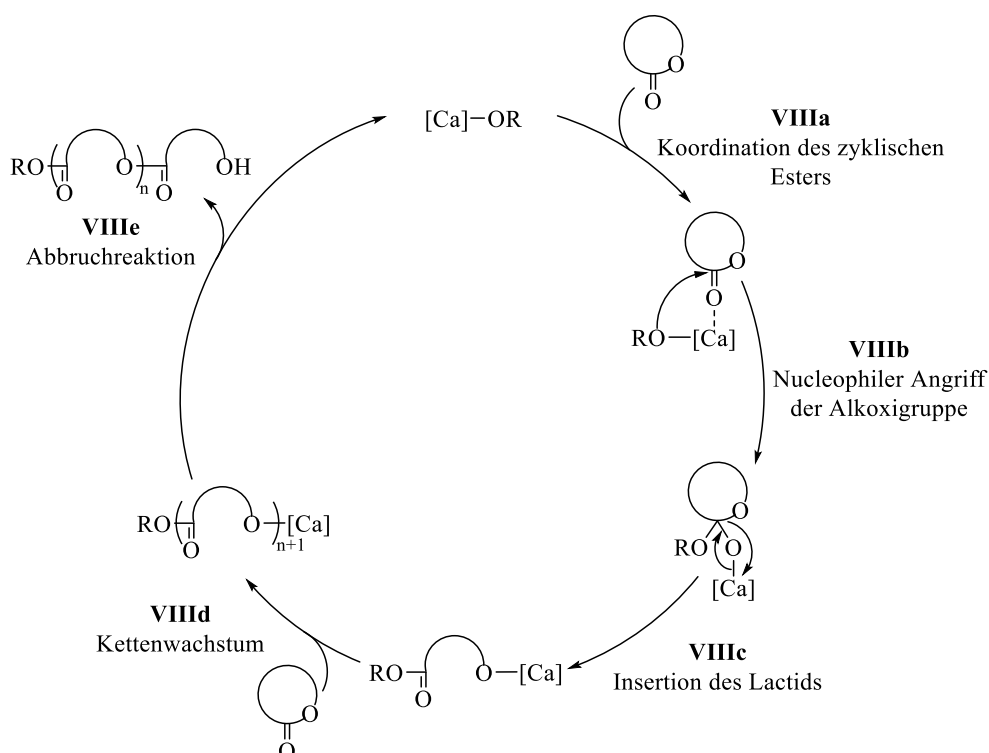


Abbildung 26. Koordinations-Insertions-Mechanismus der Ringöffnungspolymerisation von Lactid.

Im folgenden Abschnitt soll auf die Polymerisationseigenschaften der Erdalkalimetall-Metallocene **3a-Ca** und **3a-Sr** näher eingegangen werden. In Kooperation mit Prof. Guofu Zi (*Beijing Normal University, China*) sind erste Ringöffnungspolymerisationen (ROP) von Lactid durchgeführt worden. Da die hier dargestellten Verbindungen enantiomerenrein vorliegen, wird ausschließlich das Monomer in racemische Form eingesetzt. Im Idealfall sollten durch Ausdifferenzierung beider Enantiomere eine stereokontrollierte Polymerisation und damit die Isolierung von heterotaktischen Polylactid möglich sein. Im Gegensatz zu den in der Abbildung 25 aufgeführten Calcium-Katalysatorsystemen soll die Polymerisation ohne Zugabe von weiteren Aktivatoren durchgeführt werden.

3.3.2.1 Polymerisation von *rac*-Lactid

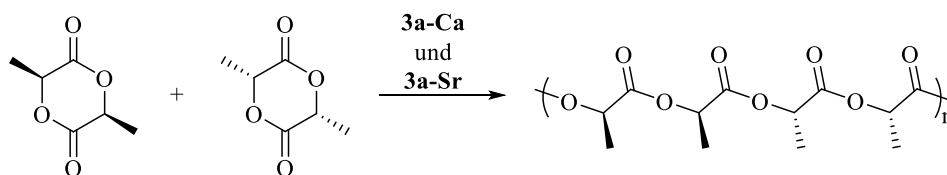
Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der Katalysatorsysteme **3a-Ca** und **3a-Sr** werden die Polymerisationsansätze ausschließlich in der *Glovebox* vorbereitet. Hierzu werden das *rac*-Lactid und die Komplexe **3a-Ca** beziehungsweise **3a-Sr** in einem Verhältnis von 100 : 1 eingesetzt und in THF gelöst. Die Ausgangskonzentrationen des *rac*-Lactids betragen jeweils $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Um Lösungsmittelleffekte ausschließen zu können, werden die Polymerisationsreaktionen ebenfalls in Toluol durchgeführt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur werden die Reaktionen durch die Zugabe von salzsaurem Methanol (10% HCl) abgebrochen. Zur vollständigen Entfernung des Katalysators und des überschüssigen Monomers werden die Polylactide mit kaltem Methanol gewaschen und anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 50°C unter Verwendung von Ölpumpenvakuum getrocknet. Die dabei erhaltenden Polymerisationsdaten sind in der Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8. Polymerisationsdaten der ROP von *rac*-Lactid durch die Erdalkalimetall-Metallocene **3a-Ca** und **3a-Sr**.

	Lösungsmittel (5 mL)	Umsatz [%]	$M_{n,\text{exp}}^a$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$M_{n,\text{calcd}}$ [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]	M_w/M_n^a	P_r^b [%]
3a-Ca	Toluol	98	14.2	14.1	1.29	0.62
3a-Ca	THF	97	14.1	14.0	1.30	0.63
3a-Sr	Toluol	100	14.6	14.4	1.31	0.60
3a-Sr	THF	98	14.3	14.1	1.29	0.61

^a Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Als Standard wird Polystyrol in THF verwendet. ^b P_r gibt die Wahrscheinlichkeit einer *r*-Dyade an. Der Nachweis erfolgt durch ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in CDCl_3 bei 298 K .

Beide Erdalkalimetall-Metallocene sind in der Lage, 100 Äquivalente des racemischen Lactids innerhalb von 12 h unter äußerst milden Reaktionsbedingungen nahezu vollständig zu Polylactid umzusetzen (Schema 5). Die Polymerisationen in THF erfolgen dabei ebenso schnell wie in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel Toluol. Die Koordination des Monomers an das Erdalkalimetallatom ist somit gegenüber der THF-Adduktbildung energetisch bevorzugt.^[113] Bei den entstehenden Polymeren handelt es sich jeweils um heterotaktisch angereichertes Polylactid.



Schema 5. Katalytische Herstellung von heterotaktischem PLA.

Basierend auf ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in deuteriertem Chloroform bei Raumtemperatur kann eindeutig die Existenz von *r*-Diaden nachgewiesen werden. Mit Wahrscheinlichkeiten von 61% (**3a-Sr**/THF) bis maximal 63% (**3a-Ca**/THF) können doppelt alternierende Stereozentren gemäß dem Schema 5 beobachtet werden.

Die experimentell erhaltenen, zahlenmittleren Molmassen stimmen dabei mit den jeweils berechneten überein (Tabelle 8). Ferner weisen die Polymere eine enge Molmassenverteilung zwischen 1.29 und 1.31 auf, sodass von einer kontrollierten, lebenden Polymerisation ausgegangen werden kann (Abbildung 27).

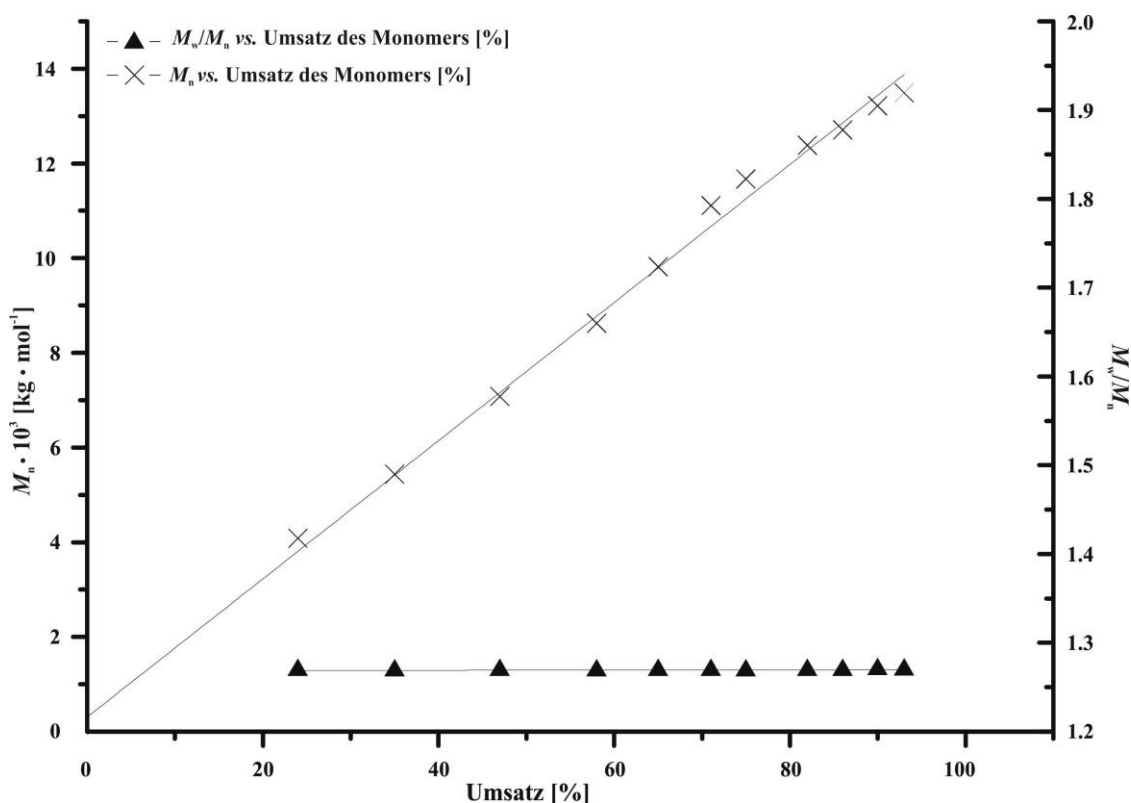


Abbildung 27. Auftragung von $M_n \cdot 10^3$ vs. Umsatz, sowie Umsatz vs. M_w/M_n (Reaktionsbedingungen: **[3a-Ca]:[LA] = 1:100**, $[\text{LA}]_0 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, THF, 50 °C).

Um diese Annahme zu bestätigen, sind zusätzlich kinetische Untersuchungen durchgeführt worden. Hierzu wurde ausschließlich das offene Calciocen eingesetzt. Die lineare Beziehung zwischen $\ln[\text{LA}]_0/[\text{LA}]$ und der Reaktionszeit t belegt, dass bei einer Temperatur von 50 °C eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration vorliegt (Abbildung 28). Die experimentell erhaltenen, zahlenmittleren Molmassen ($M_{n,\text{exp}}$) nehmen demzufolge linear mit geringer werdender Konzentration des *rac*-Lactids zu. Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} beläuft sich auf 0.189 h^{-1} beziehungsweise $5.25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

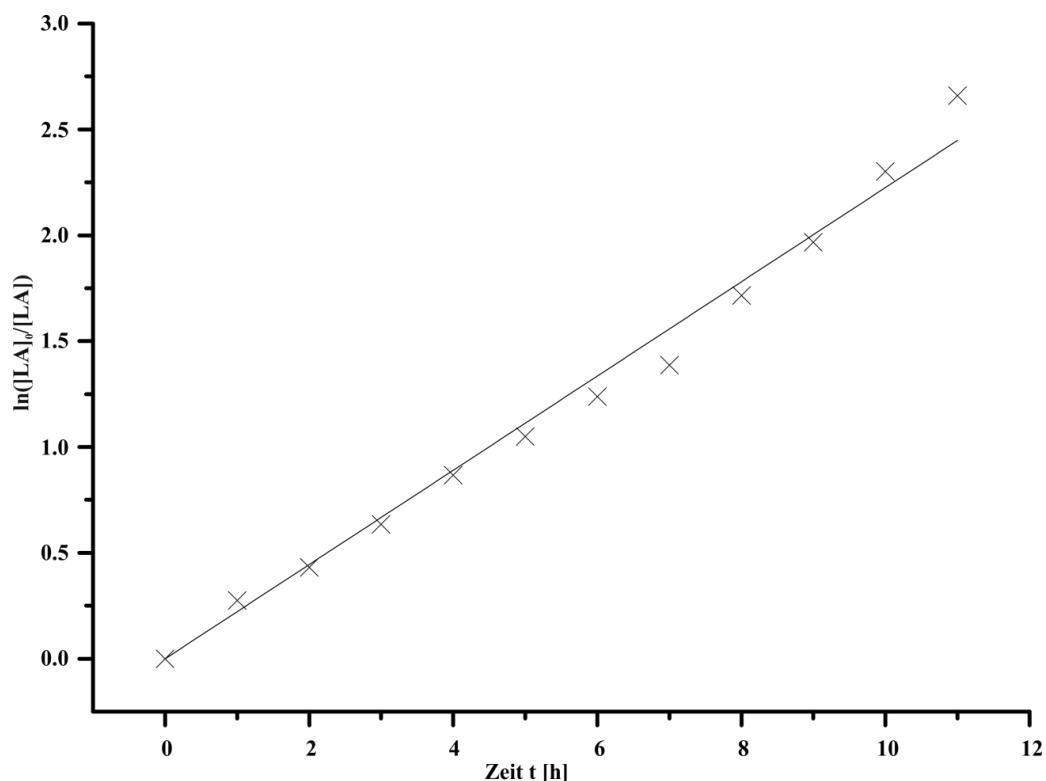


Abbildung 28. Auftragung von $\ln([LA]_0/[LA])$ vs. Zeit für die *rac*-Lactid-Polymerisation durch **3a-Ca** (Reaktionsbedingungen: $[3a-Ca]:[LA] = 1:100$, $[LA]_0 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, THF, 50 °C).

Basierend auf den oben dargestellten Polymerisationsergebnissen zeigt sich, dass die Aktivierung der Calcium- und Strontiumverbindungen durch das anionische Pentadienid initiiert werden kann (Abbildung 29). Aufgrund der hohen Flexibilität der Pentadienyl-Liganden (Isomerisierung zwischen verschiedenen Haptizitäten) kann sich das aktive Zentrum des Katalysators optimal an die sterischen Eigenschaften des Monomers anpassen. Im Idealfall übernimmt der Pentadienyl-Liganden neben der stereoregulierende zusätzlich eine stabilisierende Funktion, indem er im η^5 -U Bindungsmodus an das Metallatom koordiniert.

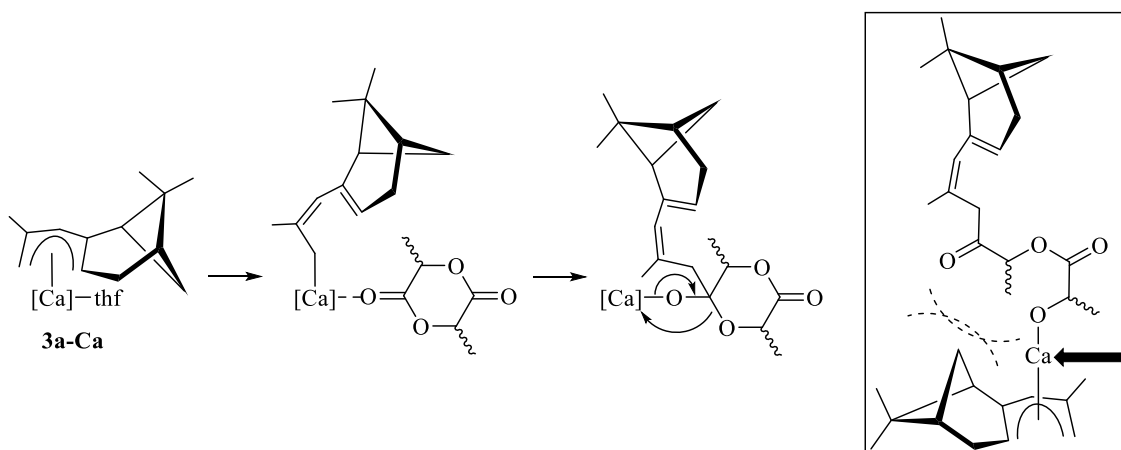


Abbildung 29. Aktivierung von **3a-Ca** durch den carbanionischen Pentadienyl-Liganden.

Ein Bindungsbruch zwischen dem Pentadienyl-Liganden und dem Calciumatom kann nicht beobachtet werden.^[107d,114] Da es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt, können Nebenreaktionen, wie die Umesterung, ausgeschlossen werden. Für gewöhnlich verlaufen diese nach zweiter Ordnung. Im Vergleich zu den von Spassky^[115] und Feijen^[116] verwendeten aluminiumbasierenden Katalysatorsystemen, in denen vornehmlich isotaktisches Poly-*D*-Lactid beobachtet werden kann, wird hier ausgehend von beiden Erdalkalimetall-Verbindungen heterotaktisches PLA isoliert. Zurückzuführen ist dieses unterschiedliche Verhalten unter anderem auf die Flexibilität des Ligandensystems. Zum anderen sind aber auch die Erdalkalimetallkationen bedeutend größer.

3.4 Seltenerdmetall-Komplexe

Ein zu den Erdalkalimetall-Verbindungen ähnliches chemisches Verhalten weisen die Metallorganyle der Seltenerdmetalle auf. Hier und im Folgenden werden unter dem Begriff „Seltenerdmetall“ die Lanthanoide und die Gruppe 3 Metalle mit Ausnahme des Actiniums zusammengefasst. Die Analogie zwischen diesen, in dem Periodensystem weit voneinander entfernten, Elementen stützt sich unter anderem auf ihre vergleichbaren Ionenradien. Bei einer Koordinationszahl von 6 besitzt beispielsweise das Calciumkation einen nahezu ähnlichen Ionenradius wie das erste Lanthanoidmetall Lanthan (Ca^{2+} 1.00 Å *versus* La^{3+} 1.032 Å bzw. Yb^{2+} 1.0 Å).^[79] Die Pioniere auf dem Gebiet der Seltenerdmetall-Chemie sind Wilkinson und Birmingham, denen es nahezu zeitgleich mit der Entdeckung des Ferrocens gelang, Tris-Cyclopentadienyl-Seltenerdmetall-Verbindungen (Seltenerdmetall-Metallocene) der frühen und mittleren Seltenerdmetalle zu isolieren.^[117a,117b] Die Komplexchemie der späten seltenen Erden wurde hingegen im Wesentlichen durch E. O. Fischer und H. Fischer geprägt.^[118] Im Gegensatz zu der Übergangsmetallchemie entwickelte sich die der Seltenerdmetalle jedoch relativ langsam. Erst Mitte der 90er Jahre konnten nahezu von allen Tris-Cyclopentadienyl-Seltenerdmetall-Verbindungen Molekülstrukturen erhalten werden.^[30] Das Besondere an dieser Verbindungsklasse ist, dass sie fast ausschließlich polymere Strukturen aufweist (Abbildung 30). Der Ionenradius des Seltenerdmetallatoms beeinflusst dabei im Wesentlichen das Koordinationsverhalten des Cyclopentadienyl-Liganden. Neben dem für den Cp-Liganden gewöhnlich vorzufindenden η^5 -Bindungsmodus sind durch Röntgenstrukturanalysen ebenso die η^2 - und η^1 -Bindungsmodi nachgewiesen worden (späte seltene Erden^[119a-c] und frühe seltene Erden^[120a-c]). Hervorgerufen wird diese Besonderheit dadurch, dass aufgrund der

schlechten Überlappung der $4f^n$ Orbitale ($n = 1-14$) mit denen der Cyclopentadienyl-Liganden die Bindungen nur einen äußerst geringen Anteil an kovalenten Wechselwirkungen besitzen. Identisch zu den Erdalkalimetall-Verbindungen können die Wechselwirkungen daher als rein ionisch bezeichnet werden. Nach dem HSAB Konzept von Pearson verhalten sich die Seltenerdskationen dabei wie harte Lewis Säuren.^[121a,121b] Dadurch kann die ausgeprägte Oxophilie dieser Verbindungsklasse, das heißt die Reaktivität mit sauerstoffhaltigen Verbindungen wie zum Beispiel Lösungsmittelmolekülen, erklärt werden. Aufgrund der großen Ionenradien können zudem Koordinationszahlen von 6 bis 10 erreicht werden, was die primäre Ausbildung polymerer Strukturen begründet. Somit ist es nicht verwunderlich, dass aufgrund der erschwerten Handhabbarkeit dieser Verbindungen es erst durch die Verwendung von sterisch äußerst anspruchsvollen Cp-Systemen gelang, sowohl homoleptische als auch heteroleptische Seltenerdmetall-Komplexe gezielt herzustellen. Neben dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden^[122a-c] eigneten sich hierzu mehrfach alkylierte Cyclopentadienyle, wie unter anderem das Tris-*tert*-butyl- und Tetra-*iso*-propylcyclopentadienyl.^[123a,123b] Zusätzlich zu den trivalenten Seltenerdmetall-Komplexen konnten in jüngster Zeit ebenfalls selektive Reduktionen von Neodym-^[124] und Thuliumverbindungen^[125] beobachtet werden. Besonders hervorzuheben sind zudem die zahlreichen von Deacon *et al.* publizierten Arbeiten.^[126a-f]

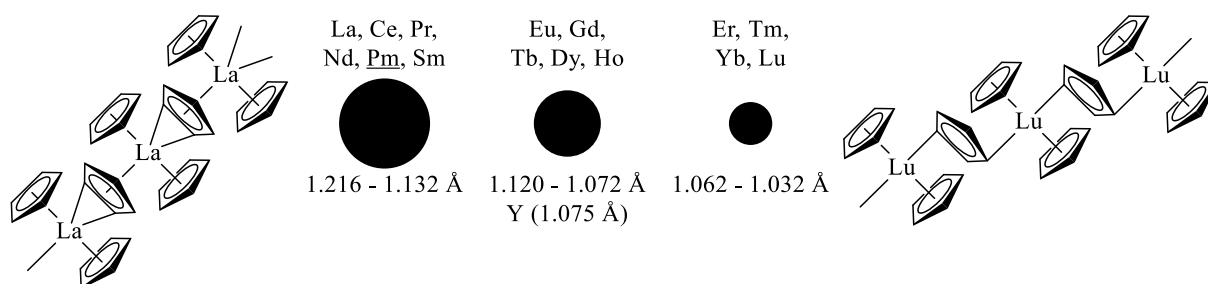


Abbildung 30. Koordinationsverhalten des Cp-Anions in Abhängigkeit des Ionenradius Seltenerdmetalle (KZ = 9, SE(+3)).^[79]

Im Vergleich dazu konnte bis heute kein neutraler, homoleptischer Seltenerdmetall-Komplex basierend auf dem kleinsten π -Liganden, dem Allylsystem, hergestellt werden. Im Gegensatz zu den Cyclopentadienylderivaten sind die Allylliganden nicht dazu in der Lage, die Seltenerdmetallatome koordinativ vollständig abzusättigen. Konsequenterweise konnten lediglich eine Vielzahl an Solvent-Addukten sowie at-Komplexe isoliert und charakterisiert werden.^[127a-d] Da der Pentadienylligand eine Mittelstellung zwischen den Cyclopentadienyl- und Allylanionen einnimmt, soll im Folgenden auf das Koordinationsverhalten derer anhand

von ausgewählten frühen und späten Seltenerdmetall-Komplexen eingegangen werden.

3.4.1 Offene Seltenerdmetall-Metallocene

Bereits im Jahre 1982 konnte durch Ernst *et al.* der erste Tris-Pentadienyl-Seltenerdmetall-Komplex (offenes Seltenerdmetall-Metallocen) dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Hierbei handelt es sich um das Tris-(2,4-Me₂C₅H₅)-Neodym **IXa** (Abbildung 31).^[128] In den darauf folgenden Jahren sind die analogen Lanthan-,^[129] Gadolinium- und Erbium-,^[130] Terbium-,^[131] Yttrium-,^[129] sowie Lutetiumverbindungen^[132] synthetisiert worden. Mit Ausnahme der Lutetiumverbindung wird hierbei ausschließlich der η^5 -U-Bindungsmodus der drei koordinierenden Pentadienyl-Liganden beobachtet. Aufgrund des kleineren Ionenradius des Lutetiumkations liegen jedoch lediglich zwei Liganden im η^5 -U-Bindungsmodus vor, während der dritte in allylischer Form an das Seltenerdmetallatom koordiniert (Abbildung 31, **IXd**).

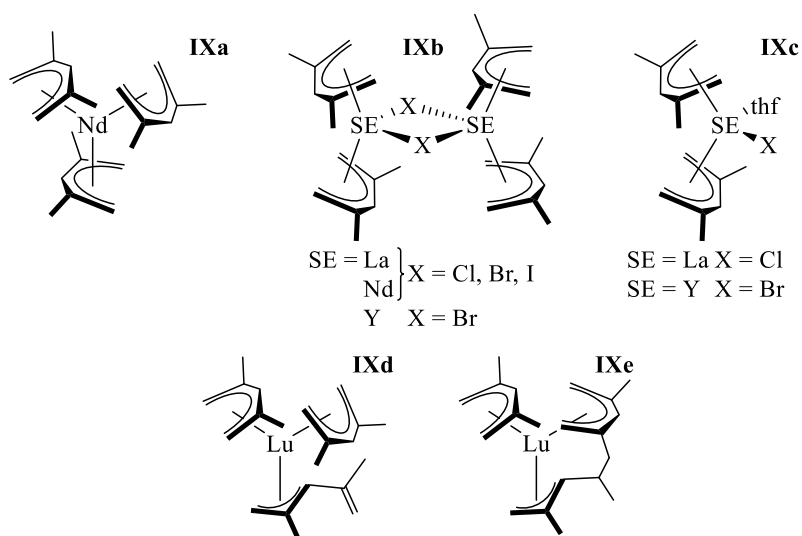


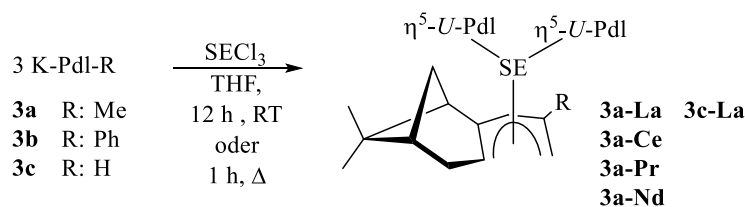
Abbildung 31. 2,4-Dimethylpentadienyl-Seltenerdmetall-Komplexe.

Durch geeignete Modifikation der Reaktionsbedingungen konnte zudem das durch Evans *et al.* publizierte Strukturmotiv **IXe** erhalten werden, in dem eine Kupplung zweier Pentadienyl-Liganden vorliegt.^[133] Heteroleptische Seltenerdmetall-Pentadienyl-Komplexe sind hingegen nur vereinzelt bekannt. Zu ihnen zählen die von Taube *et al.* hergestellten monomeren sowie dimeren Bis(2,4-Me₂C₅H₅)-Seltenerdmetall-Halogenide **IXb** und **IXc** (Abbildung 31).^[129] Basierend auf den wenigen Pentadienyl-Seltenerdmetall-Komplexen konnte allerdings in den letzten Jahren gezeigt werden, dass es sich bei dieser Verbindungsklasse um äußerst reaktive

Präkatalysatoren für die stereoselektive Butadien-Polymerisation handelt, wobei der genaue Reaktionsmechanismus noch ungeklärt ist.^[129,134] Das verstärkte Interesse an derartigen Verbindungen in der homogenen Katalyse wird vor allem dadurch begründet, dass dieses Ligandensystem in unterschiedlichen Haptizitäten an die Metallatome koordinieren und somit im Wesentlichen die Assoziations- und Dissoziationsprozesse im Katalysezyklus erleichtern kann (siehe Kapitel 3.6).

3.4.2 Offene Seltenerdmetall-Metallocene der frühen seltenen Erden (La-Nd)

Zur Darstellung der enantiomerenreinen, offenen Seltenerdmetall-Metallocenen wird eine klassische Salzmetathese durchgeführt (Schema 6). Dazu werden zunächst die THF-Addukte der Seltenerdmetall(III)chloride hergestellt, indem das entsprechende Seltenerdmetallsalz in THF solange unter Rückfluss erhitzt wird, bis eine klare Lösung vorliegt. Anschließend werden drei Äquivalente der Kaliumsalze **3a-c**, gelöst in THF, hinzugegeben. Abhängig vom Seltenerdmetall ist hierbei ein Dichroismus zu beobachten (La: gelb-rot; Ce, Pr: orange-rot; Nd: grün-rot). Um eine maximale Ausbeute zu erhalten, werden die Reaktionsansätze für 12 h bei Raumtemperatur gerührt oder wahlweise für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Bei der zweiten Methode muss jedoch darauf geachtet werden, dass kein Silicon-Schliff Fett in die Reaktionslösung gelangt, da dieses mit den Tris-Pentadienyl-Seltenerdmetall-Komplexen reagiert und zur Zersetzung der Produkte führt. Nach Filtration der Suspensionen und Entfernen des THF am Ölpumpenvakuum werden die Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln, vorzugsweise in Hexan, gelöst. Abhängig vom Rest an der C2-Position ist es möglich, bei Raumtemperatur für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten.



Schema 6. Synthese der Tris-Pentadienyl-Seltenerdmetall-Komplexe.

Bei tiefen Temperaturen fallen die Verbindungen hingegen als amorphe Feststoffe aus. Insbesondere für das methylsubstituierte Ligandensystem **3a** sind dabei eine Vielzahl von Molekülstrukturen erhalten worden. Da sie allesamt das gleiche Strukturmotiv aufweisen, ist die ORTEP-Darstellung von **3a-La** exemplarisch in der Abbildung 32 aufgezeigt. Die übrigen

Molekülstrukturen sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 12 aufgelistet.

Für den an der C2-Position unsubstituierten Liganden **3c** konnte für das Seltenerdmetall Lanthan eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die dazugehörige ORTEP-Darstellung befindet ebenfalls in Abbildung 32. Basierend auf dem phenylierten Ligandensystem **3b** sind dagegen stets hochviskose Öle erhalten worden, die aufgrund ihrer sehr guten Löslichkeiten in aprotischen Lösungsmitteln nicht auskristallisiert werden konnten. Sämtliche Tris-Pentadienyl-Seltenerdmetall-Komplexe weisen eine extreme Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit auf. Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgt somit primär durch NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie Röntgenstrukturanalyse. Die Lanthan- und die Praseodymverbindungen kristallisieren jeweils im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$, mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Bei den Cer- und Neodymkomplexen liegt dagegen das orthorhombische Kristallsystem $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit vor. Im Gegensatz zu den zyklischen Analoga bestehen die Komplexe **3a-SE** (SE = La, Ce, Pr und Nd) sowie **3c-La** aus isolierten monomeren Molekülen, in denen jeweils drei Pentadienyl-Liganden nahezu C_3 -symmetrisch im η^5 - U -Bindungsmodus um das Lewis-azide Metallatom koordinieren.

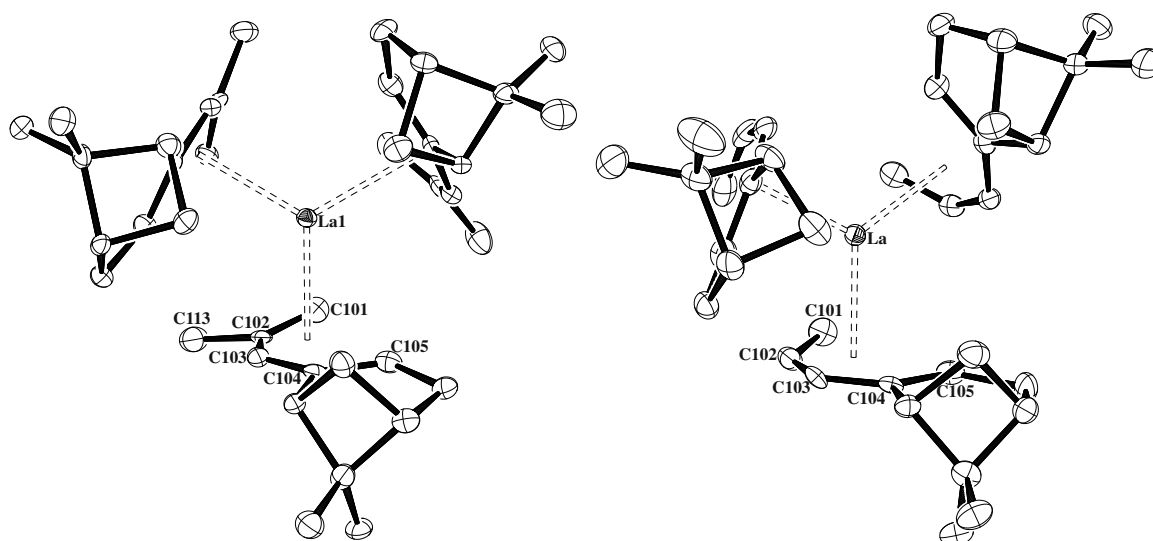


Abbildung 32. ORTEP-Darstellungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-La** (links) und **3c-La** (rechts).

Die Zentroid–SE–Zentroid-Winkel betragen hierbei nahezu 120° , während die Pentadienylebenen in einem Bereich von 59° bis 65° (**3a-SE**) und 62° bis 67° (**3c-La**) zueinander geneigt sind. Aufgrund des hohen Raumbedarfs der Pentadienyl-Liganden werden

die Seltenerdmetallatome vollständig abgeschirmt, sodass intermolekulare Wechselwirkungen nicht beobachtet werden. Die Anlagerung der Liganden selbst erfolgt dabei stets von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bizyklus und damit ist die CMe_2 -Gruppe stets nach außen orientiert. In den Verbindungen **3a-La**, **3a-Pr** und **3c-La** sind die Pentadienyl-Liganden *gauche* zueinander orientiert, während in den Cer- und Neodymkomplexen eher eine *anti-ekliptische* Anordnung vorliegt (Abbildung 22). Da es sich um basenfreie, d. h. lösungsmittelfreie Verbindungen handelt, ergibt sich für diese Komplexe somit eine Koordinationszahl von neun. Die Kohlenstoffatome der Pentadienyleinheit befinden sich hierbei nahezu in einer Ebene. Der größte Abstand von der mittleren Ebene wird für das Kohlenstoffatom C102, C202 und C302 beobachtet. Während für diese Kohlenstoffatome stets eine Orientierung entgegen der Seltenerdmetallatome vorliegt, sind die mittleren Kohlenstoffatome C103, C203 und C303 sowie die terminalen Kohlenstoffatome an der CX01 Position ($X = 1, 2, 3$) stets zum Seltenerdmetallatom gerichtet (Abbildung 33). In Abhängigkeit vom Kristallsystem zeigen die Kohlenstoffatome CX04 zum Metall hin ($\text{SE} = \text{La}, \text{Pr}$) beziehungsweise weg ($\text{SE} = \text{Ce}, \text{Nd}$). Der kürzeste SE–C Abstand wird stets für die mittleren Kohlenstoffatome beobachtet. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen liegen diese in einem nahezu identischen Längenbereich ($2.758 \pm 0.023 \text{ \AA}$ **3a-La**, $2.741 \pm 0.004 \text{ \AA}$ **3c-La**; $2.738 \pm 0.014 \text{ \AA}$ **3c-Ce**; $2.719 \pm 0.020 \text{ \AA}$ **3c-Pr** und $2.716 \pm 0.019 \text{ \AA}$ **3c-Nd**).

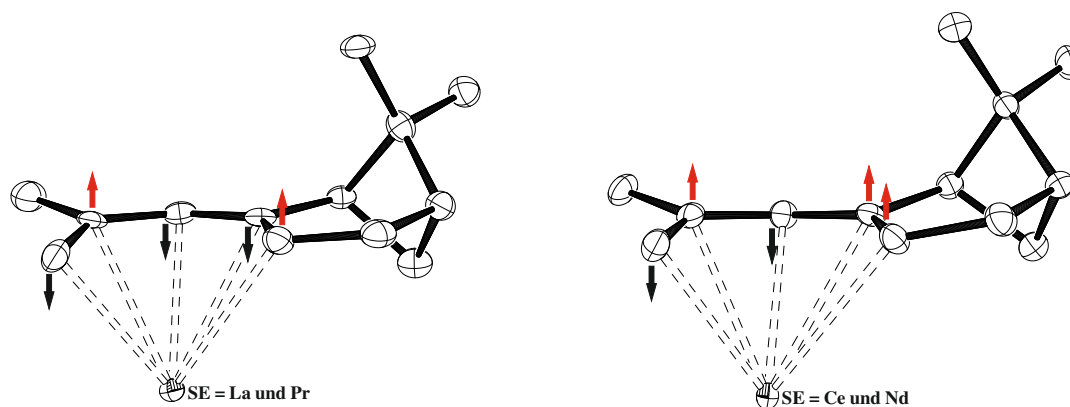


Abbildung 33. Orientierungen der Pentadienyl-Kohlenstoffatome von den mittleren Ebenen.

Die übrigen SE–C Bindungslängen nehmen in Richtung der terminalen Kohlenstoffe zu, wobei die Abstände zu den Kohlenstoffatome CX04 und CX05 signifikant länger sind als zu CX01 und CX02. Im Gegensatz zu den literaturbekannten $(2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{SE}$ -Komplexen ($\text{SE} = \text{La},^{[129]} \text{Nd},^{[128,129]} \text{Y}^{[129]}$), in denen sich die mittleren und terminalen C-Atomen am dichtesten zu den Seltenerdmetallatomen befinden, ist eine gleichmäßige Annäherung

Liganden **3a** und **3c** nicht gewährleistet. Hervorgerufen wird dieser signifikante Unterschied durch die sterischen Gegebenheiten des Bizeklus sowie der größeren Flexibilität der hier verwendeten Pentadienyl-Liganden. Innerhalb der *U*-förmig orientierten Pentadienyl-Liganden können die C–C Bindungslängen in zwei Gruppen untergliedert werden. Analog zu den Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle liegen zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen Doppelbindungen vor ($C-C < 1.4 \text{ \AA}$), während zu den mittleren Einfachbindungen ausgebildet werden ($C-C > 1.4 \text{ \AA}$). Zudem weisen die mittleren C-Atome Winkel um die 130° auf ($CX02-CX03-CX04$ (av.) $130.4 \pm 0.7^\circ$ **3a-La**, $128.9 \pm 0.4^\circ$ **3c-La**, $129.8 \pm 0.3^\circ$ **3a-Ce**, $129.7 \pm 0.5^\circ$ **3a-Pr**, $129.6 \pm 0.7^\circ$ **3a-Nd**). Demzufolge sind sie deutlich größer als der erwartete 120° -Winkel eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms. Die negative Ladung der Pentadienyl-Liganden **3a** und **3c** ist somit an den CX03-Positionen lokalisiert. Basierend auf diesen Beobachtungen und unter der Annahme, dass es sich um ionische Verbindungen handelt, kann gefolgert werden, dass die chiralen Pentadienyleinheiten primär in der mesomeren Grenzstruktur **Xa** vorliegen (Abbildung 34). Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Seltenerdmetallatomen und den Liganden erfolgen demzufolge durch die olefinischen Doppelbindungen und der negativen Ladung innerhalb der Pentadienylfragmente.

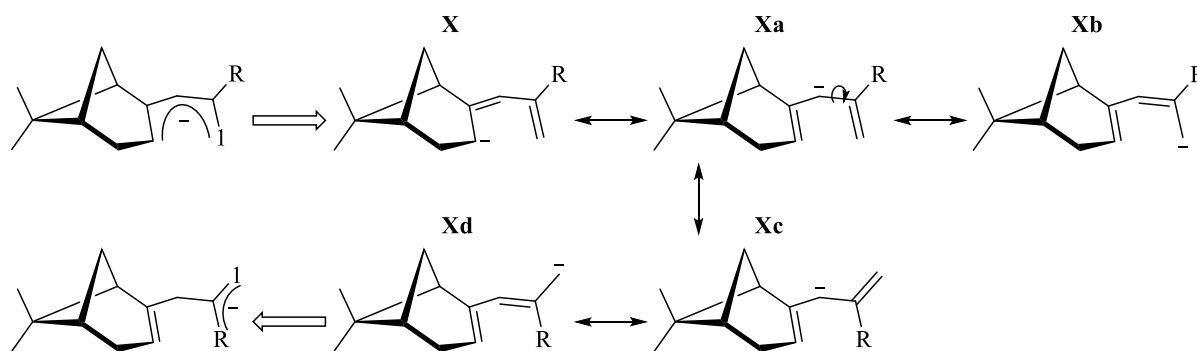


Abbildung 34. Mesomere Grenzstrukturen der Pentadienyl-Liganden **3a** (R = Me) und **3c** (R = H).

Neben den Molekülstrukturen sind für sämtliche Seltenerdmetall-Verbindungen NMR-spektroskopische Untersuchungen in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Für die diamagnetischen Lanthankomplexe **3a-La** und **3c-La** können eindeutige Zuordnungen aller 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR Resonanzen (Tabelle 9) mit Hilfe von 2D-NMR Spektroskopie erfolgen. Für die paramagnetischen Verbindungen ist aufgrund der großen Signallbereiche (Abbildung 35) die Aufnahme von zweidimensionalen NMR Experimenten an der Technischen Universität Braunschweig leider nicht möglich. Die Zuordnung erfolgt somit

ausschließlich durch Berechnungen nach der so genannten McConnell-Robertson Gleichung (Kapitel 3.4.2.1). Die Protonenspektren der Verbindungen **3a/c-La** sind in der Abbildung 36 dargestellt und zeigen ein charakteristisches Muster für ionische Komplexe auf.

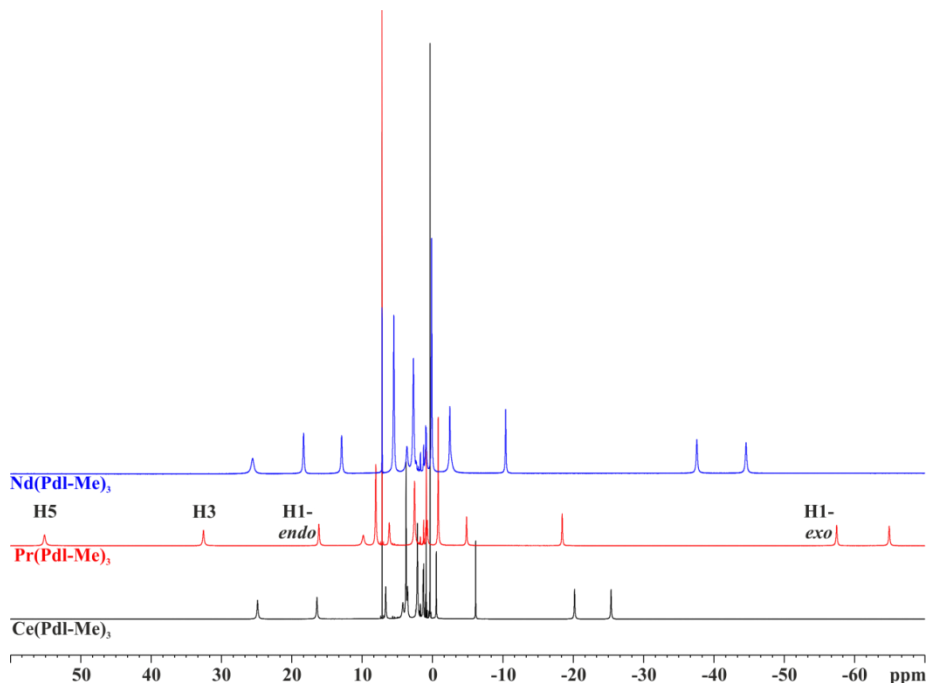


Abbildung 35. ^1H -NMR Spektren der offenen Seltenerdmetall-Metallocenen **3a-Ce**, **3a-Pr** und **3a-Nd** (300 MHz, Benzol- d_6 , 298 K).

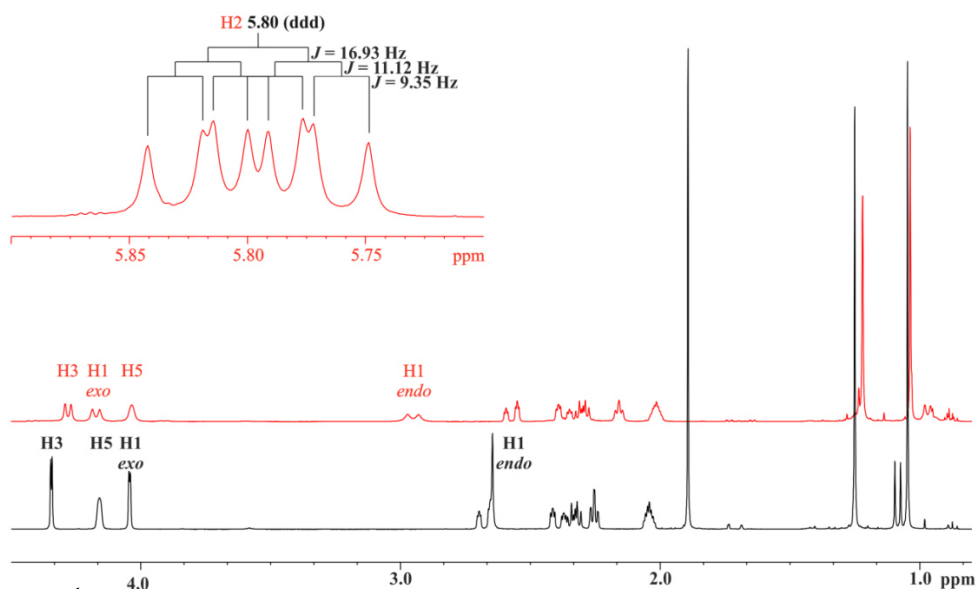


Abbildung 36. ^1H -NMR Spektren von **3a-La** (schwarz)/**3c-La** (rot) (400 MHz, Benzol- d_6 , 298 K).

Im Vergleich zu den Erdalkalimetall-Metallocenen können für die ^1H -NMR Resonanzen der exozyklischen Protonen (H1-*exo*) und den an den mittleren Kohlenstoffatomen befindlichen Protonen H3 geringfügige Tieffeldverschiebungen beobachtet werden. Für die terminalen

Protonen H5 und H1-*endo* liegen hingegen Hochfeldverschiebungen der entsprechenden Resonanzen vor. Der signifikanteste Unterschied wird dabei für die endozyklischen Protonen beobachtet. Sie weisen chemischen Verschiebungen von $\delta = 2.65 \text{ ppm}$ (**3a-La**) beziehungsweise $\delta = 2.95 \text{ ppm}$ (**3c-La**) auf, während das entsprechende Signal für das offenen Calciocen bei $\delta = 3.48 \text{ ppm}$, das des offenen Strontiocens bei $\delta = 3.78 \text{ ppm}$ erscheint. Die Tieffeldverschiebungen lassen sich durch die in den offenen Seltenerdmetall-Metallocenen höheren Oxidationsstufen der Metallatome (EA^{2+} versus SE^{3+}) erklären.

Tabelle 9. Spektroskopische Details für die Komplexe **3a-Ca/Sr** und **3a/c-La** in Benzol- d_6 bei 298 K.

	¹ H-NMR Daten [ppm]			
	3a-Ca	3a-Sr	3a-La	3c-La
H1-<i>exo</i>	3.77 (brs)	3.98–3.83 (m)	4.04 (d) $J = 2.04 \text{ Hz}$	4.17 (d) $J = 11.25 \text{ Hz}$
H1-<i>endo</i>	3.48 (brs)	3.78 (brs)	2.65 (s)	2.95 (d) $J = 16.84 \text{ Hz}$
H2	–	–	–	5.80 (ddd) $J = 16.93 \text{ Hz}$ $J = 11.12 \text{ Hz}$ $J = 9.35 \text{ Hz}$
H3	4.12 (brs)	3.98–3.83 (m)	4.35 (d) $J = 2.27 \text{ Hz}$	4.28 (d) $J = 9.09 \text{ Hz}$
H5	4.29 (brs)	4.52 (brs)	4.16 (brs)	4.04 (brs)

Die Verschiebungen in das höhere Feld lassen sich dagegen durch die, aus den Molekülstrukturen zu entnehmenden Bindungsabständen zwischen den Seltenerdmetallatomen und den endozyklischen/exozyklischen H-Atomen herleiten. Wie Taube *et al.* bereits basierend auf dem Tris-(2,4-Me₂C₅H₅)-Lanthanokomplex berichteten, erfahren die näher am Seltenerdmetallatom orientierten Protonen (H1-*endo*) eine stärkere Abschirmung des äußeren Feldes und besitzen demnach eine höhere Elektronendichte.^[129] Eben dies trifft auch für die beiden Lanthanverbindungen **3a-** und **3c-La** zu ($\text{SE-H}_{\text{endo}} < 3 \text{ \AA}$, $\text{SE-H}_{\text{exo}} > 3 \text{ \AA}$), sodass sich die jeweils vorzufindenden chemischen Verschiebungen erklären lassen.

Im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen kann sowohl für den Pentadienyl-Liganden **3a** als auch für **3c** eindeutig der η^5 -*U* Bindungsmodus nachgewiesen werden. Da für beide Verbindungen jeweils nur ein Signalsatz erhalten wird, muss das Seltenerdmetallatom dabei symmetrisch von **3a** und **3c** umgeben sein. Durch die Einführung der Methylgruppe an der C2-Position werden nur geringfügige Änderungen der ¹H-NMR Resonanzen beobachtet. In den ¹³C{¹H}-NMR Spektren kommt es dagegen zu einer Tieffeld-

verschiebung der Resonanz an der C2-Position um *ca.* 10 ppm ($\delta = 145.9$ ppm **3a-La**, $\delta = 135.1$ ppm **3c-La**), während die übrigen Signale nahezu identische chemische Verschiebungen aufweisen.

3.4.2.1 Berechnung von paramagnetischen NMR Resonanzen

Die paramagnetische Signalverschiebung setzt sich grundsätzlich aus zwei Komponenten zusammen. Sie besteht einerseits aus dem dipolaren Kontaktterm (*pseudo* Kontaktterm) und andererseits aus dem Kontaktterm (Gl.1).

$$\delta^{PC} = \delta(\text{dipolar}) + \delta(\text{kontakt}) \quad \text{Gl.1}$$

Der Kontaktterm beinhaltet dabei die theoretisch möglichen Spin-Delokalisierungen innerhalb der Seltenerdmetall-Komplexe, während der dipolare Kontaktterm die magnetisch-dipolaren Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Metallionen und den Ligandenkernen durch den Raum berücksichtigt. Die Metallionen der seltenen Erden können dabei jeweils als magnetische Punktdipole verstanden werden, welche dazu in der Lage sind, axial symmetrische Magnetfelder zu induzieren. Unter der Annahme, dass die Kontaktwechselwirkungen vernachlässigbar klein sind, kann die Feldwirkung dieser Punktdipole und somit die chemischen Verschiebungen gemäß der McConnell-Robertson Gleichung (Gl.2)^[135] beschrieben werden.

$$\delta^{PC} = -D \frac{3\cos^2\theta - 1}{r_i^3} \quad \text{Gl.2}$$

r : Abstand zwischen dem Seltenerdmetallatom und dem Kern i ;
 θ : Winkel zwischen der Hauptmagnetisierungsachse und dem Kern i ;
 D : Magnetischer Suszeptibilitätsterm.

Für die offenen Seltenerdmetall-Metallocene des Cers, Praseodyms und Neodyms sind die geometrischen Faktoren r und θ bestimmt und gemäß Gl.2 die chemischen Verschiebungen berechnet worden. Unter Vernachlässigung des magnetischen Suszeptibilitätsterm D können für die chemischen Verschiebungen erste Näherungen erhalten werden. Exemplarisch ist dies anhand des Praseodymkomplexes durchgeführt worden. Die erhaltenden Werte können aus der Tabelle 10 entnommen werden. Die Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell erhaltenden Werten (**3a-Pr**: $y = 0.5688x + 1.11235$, $R^2 = 0.9653$) lassen sich

durch das Vorhandensein einer gewissen Dynamik erklären, die bei den Berechnungen nicht berücksichtigt wird.

Tabelle 10. Geometrischen Faktoren r [Å] und Θ [°] sowie die berechneten und experimentell erhaltenden chemischen Verschiebungen δ [ppm] der Praseodymverbindung **3a-Pr**.

	H8a	H1- <i>exo</i>	H8b	H6b						
r	355	341	495	428						
Θ	22	145	24	55						
$\delta_{ber.}$	-35.3	-25.5	-12.4	-3.1						
$\delta_{exp.}$	-64.9	-57.1	-18.5	-4.9						

	H12	H7	H13	H1	H9	H6a	H1- <i>endo</i>	H3	H5
r	682	581	424	606	427	504	286	324	303
Θ	46	41	121	69.8	50	66	121.3	82	84
$\delta_{ber.}$	-1.4	-0.3	2.7	2.9	3.8	3.9	8.1	27.7	34.8
$\delta_{exp.}$	-0.8	0.7	2.5	8.0	6.1	9.8	16.1	32.5	55.1

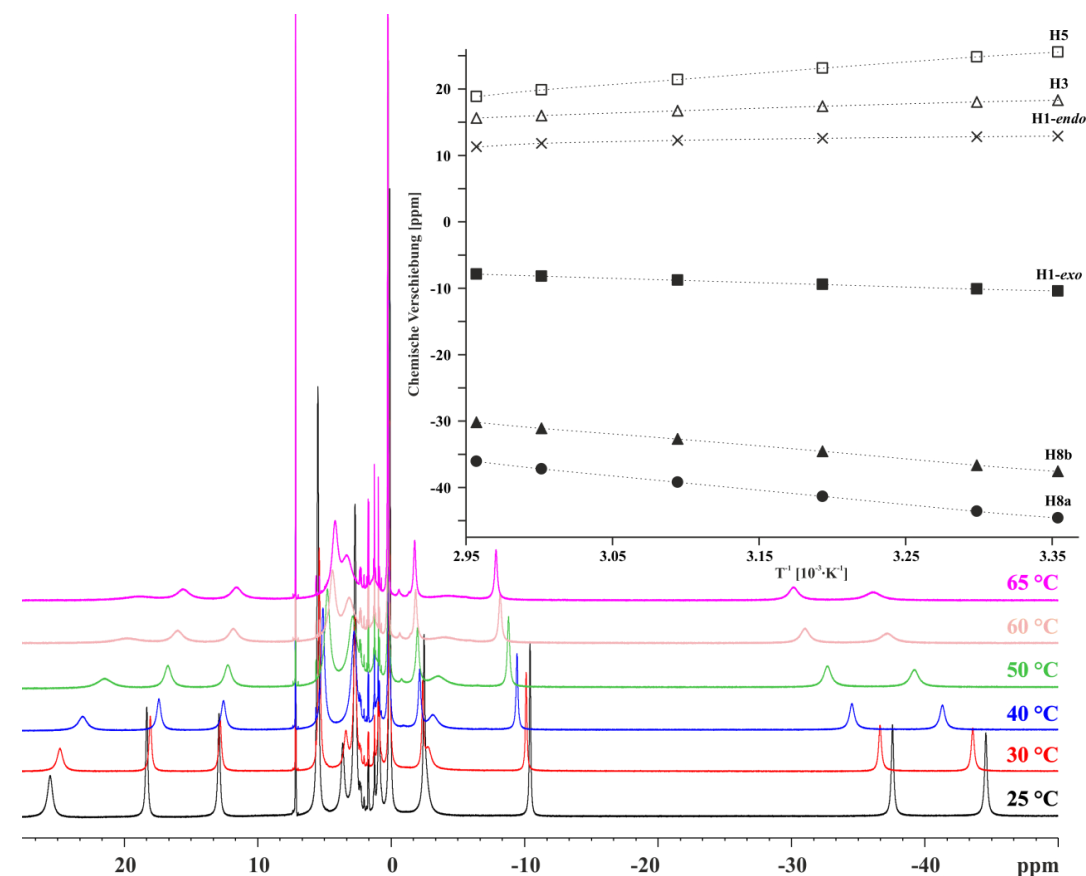
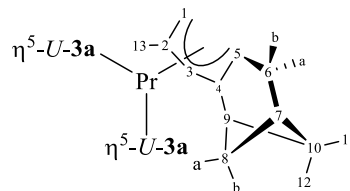


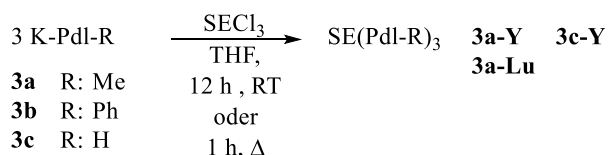
Abbildung 37. Temperaturvariable ^1H -NMR Spektren von **3a-Nd** (400 MHz, Benzol- d_6).

Nachgewiesen werden kann diese Dynamik anhand der ^1H -NMR Spektren von **3a-Nd**, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen worden sind (Abbildung 37). In der Abbildung 37 sind exemplarisch ausgewählte chemische Verschiebungen gegen $1/T$ geplottet worden. Basierend hierauf wird ersichtlich, dass eine Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR

Resonanzen vorliegt, die dem Curie-Weiss Gesetz nahezu folgt. Geringfügige Abweichungen werden lediglich für die ersten Werte beobachtet.

3.4.3 Offene Seltenerdmetall-Metallocene der späten seltenen Erden (Y, Lu)

Analog zu den offenen Seltenerdmetall-Metallocenen **3a-SE** (SE = La, Ce, Pr, Nd) sind die entsprechenden Yttrium- und Lutetiumkomplexe hergestellt worden (Schema 7). Aufgrund der extrem guten Löslichkeit dieser Verbindungen in aliphatischen Lösungsmitteln ist die Isolierung jedoch äußerst schwierig. Erst nach mehrmonatiger Aufbewahrung der Kristallisationsansätze bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre sind für die Verbindungen **3a-Y**, **3c-Y** sowie **3a-Lu** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten und charakterisiert worden. Die Ausbeuten dieser Verbindungen sind jedoch sehr gering, sodass weitere analytische Untersuchungen nicht durchführbar sind.



Schema 7. Synthese der Pentadienyl-Yttrium- und Lutetiumverbindungen.

Die ORTEP-Darstellungen von **3a-Y** und **3c-Y** sind der Abbildung 38 zu entnehmen, während dazugehörige Bindungslängen und Winkel in der Tabelle 12 aufgeführt sind. Identisch zu den frühen Seltenerdmetalle-Metallocenen koordinieren in den beiden Yttriumverbindungen drei Pentadienyl-Liganden an das Metallatom.

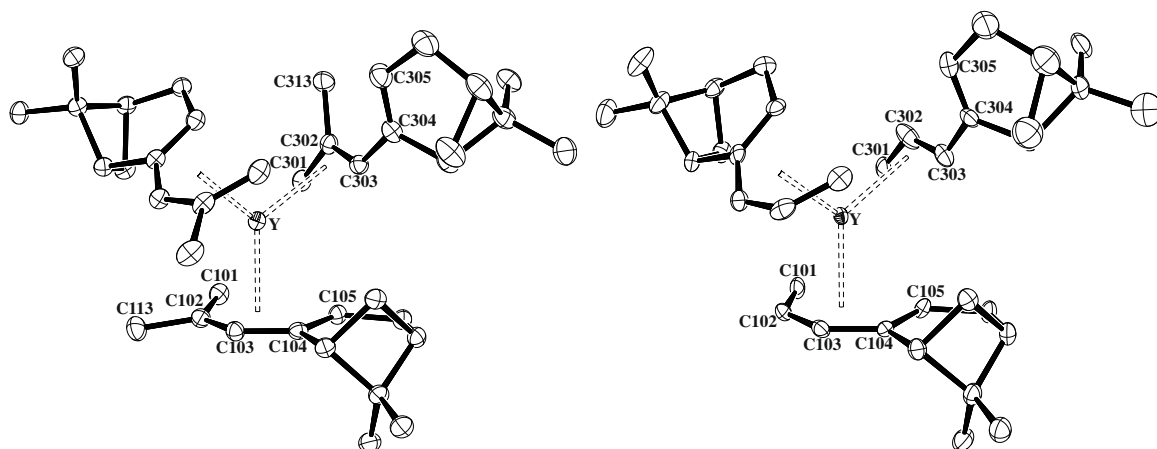


Abbildung 38. ORTEP-Darstellungen von **3a-Y** (links) und **3c-Y** (rechts) (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Aufgrund des wesentlich kleineren Ionenradius des Yttriums ($KZ = 9$, 1.075 \AA (Y^{3+}) *versus* 1.163 \AA (Nd^{3+})) werden die sterischen Effekte zwischen den Pentadienylanionen jedoch so groß, dass lediglich zwei der Liganden im η^5 -*U* Bindungsmodus vorliegen. Der dritte Ligand erfährt einen η^5 -*U* \rightarrow η^3 -*S* Haptizitätswechsel, sodass dieser Pentadienyl-Ligand eine *en-allyl*-Struktur aufweist. Somit kann von einer Koordinationszahl von 8 ausgegangen werden. Dieser Wechsel im Bindungsmodus wird dabei durch eine intramolekulare Rotation um die C302–C303 Bindung induziert (Abbildung 34, Resonanzstruktur **Xa** \rightarrow **Xc**). Während für die η^5 -gebundenen Liganden erneut eine Lokalisierung der negativen Ladung an den mittleren Kohlenstoffatomen C103 und C203 vorliegt, können für die allylisch koordinierten Pentadienyle Delokalisierungen dieser beobachtet werden. Die C301–C302 sowie C302–C303 Bindungslängen liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Der kürzeste Abstand zum Yttriumatom wird stets für die terminalen Kohlenstoffatome C301 beobachtet. Abhängig vom C302-Substituenten nehmen die Bindungslängen von Y–C302 nach Y–C303 zu (**3c-Y**) beziehungsweise liegt eine kurz-lang-kurz Muster vor (**3a-Y**). Im Vergleich zu den η^5 -*U*-Liganden nähern sich die Allylliganden stärker an das Metallatom an. Besonders deutlich wird dieses Verhalten in dem Komplex **3a-Y**, in dem die mittlere Pentadienylebenen im Durchschnitt $2.172 \pm 0.066 \text{ \AA}$ vom Yttriumatom entfernt sind, während der Abstand der Allylebene gerade einmal 1.957 \AA beträgt. Noch interessanter wird die Bindungssituation, wenn anstelle des Yttriums das noch kleinere Lutetium eingesetzt wird. Während Schumann *et al.* für ihre Lutetiumverbindung ein ähnliches Strukturmotiv nachweisen konnten, wie es in **3a-Y** und **3c-Y** der Fall ist,^[132] bildet sich bei der Umsetzung des Kalium-Pentadienids **3a** mit $LuCl_3$ ein chloroverbrücktes Dimer, unabhängig davon ob die Reaktion in einem 2 : 1 oder 3 : 1 Verhältnis durchgeführt wird. Die entsprechende ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3a-Lu** befindet sich in der Abbildung 39. Anhand der Molekülstruktur wird ersichtlich, dass die beiden Lutetiumatome *pseudo* tetraedrisch von zwei Chloro- und zwei Pentadienyl-Liganden umgeben sind. Für die Pentadienyl-Liganden können jedoch unterschiedliche Haptizitäten beobachtet werden. Ausgehend von dem Lutetiumatom Lu(1) erfolgt die Koordination von **3a** ausschließlich im η^5 -*U*-Bindungsmodus. Der kürzeste Lu–C Abstand liegt dabei für die terminalen Kohlenstoffatome CX01 (X = 1 und 2) vor und nimmt in Richtung der mittleren C-Atome geringfügig zu (Tabelle 11). Die Abstände zu den Kohlenstoffatomen CX04 und CX05 sind hingegen signifikant länger ($> 0.1 \text{ \AA}$). Unter zusätzlicher Berücksichtigung der jeweils vorliegenden C–C Bindungslängen kann von einer Olefin-Allyl Struktur der Pentadienyleinheiten ausgegangen werden (Gleichgewicht zwischen

Xa und **Xb**, Abbildung 34).

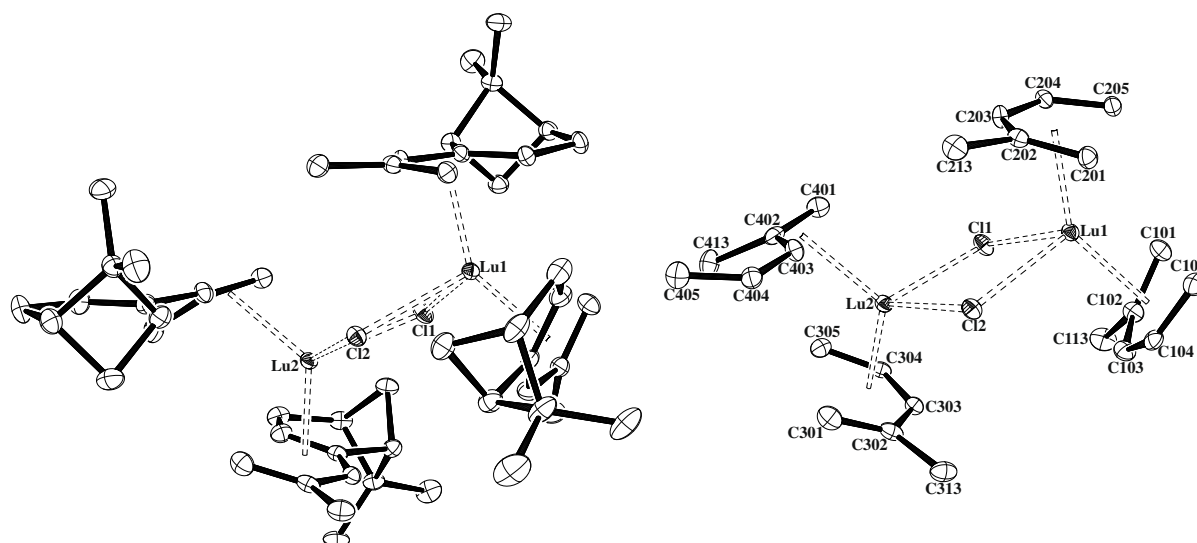


Abbildung 39. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-Lu** ohne Wasserstoffatome (links). Rechts sind der Übersicht halber die Bizyklen entfernt worden.

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **3a-Lu**.

	X = 1, Y = 1	X = 2, Y = 1	X = 3, Y = 2	X = 4, Y = 2
C(X01)···C(X05)	3.143	3.143	3.179(4)	–
C(X01)–C(X02)	1.388(4)	1.392(4)	1.380(5)	1.401(4)
C(X02)–C(X03)	1.404(4)	1.399(4)	1.419(4)	1.389(4)
C(X03)–C(X04)	1.449(4)	1.444(4)	1.441(4)	1.474(4)
C(X04)–C(X05)	1.377(4)	1.372(4)	1.368(4)	1.349(4)
C(X01)–Lu(Y)	2.573(3)	2.552(3)	2.569(3)	2.439(3)
C(X02)–Lu(Y)	2.659(3)	2.667(3)	2.570(3)	2.593(2)
C(X03)–Lu(Y)	2.630(3)	2.653(3)	2.523(2)	2.609(3)
C(X04)–Lu(Y)	2.740(3)	2.763(3)	2.657(3)	–
C(X05)–Lu(Y)	2.843(3)	2.751(3)	2.792(3)	–
Pd _{c,X} –Lu(Y)	2.227	2.213	2.141	2.324
Pd _{pl,X} –Lu(Y)	2.168	2.120	2.097	1.975
Pd _{c,I} –Lu(Y)–Pd _{c,2}		141.6		122.0
Pd _{p,I} –Pd _{p,2}		65.4		36.1

Im Gegensatz dazu wird das Lutetiumatom Lu(2) durch zwei Pentadienyl-Liganden in unterschiedlichen Haptizitäten koordiniert (η^5 -U versus η^3 -S). Für den η^5 -gebundenen Liganden weist das mittlere Kohlenstoffatom C303 mit 2.523(2) Å den kürzesten Abstand zum Lutetiumatom auf. Die übrigen Bindungslängen nehmen in Richtung der terminalen Kohlenstoffatome zu, wobei auch hier die Abstände zu den olefinischen Kohlenstoffatomen des Bizyklus wesentlich größer sind. Für den allylisch koordinierten Pentadienyl-Liganden können die Resonanzstrukturen **Xc** und **Xd** formuliert werden (Abbildung 34). Da sich das terminale Kohlenstoffatom C401 um *ca.* 0.15 Å dichter an dem Lutetiumatom befindet als

C402 und C403 sollte vornehmlich die mesomere Grenzstruktur **Xd** vorliegen.

Tabelle 12. Durchschnittswerte von ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Tris-Pentadienyl-Seltenerdmetall-Komplexe (X = 1, 2). ^a Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

SE	3a-La^a	3c-La	3a-Ce	3a-Pr^a	3a-Nd	3a-Y	3c-Y
r ³⁺ KZ = 9	1.216		1.196	1.179	1.163	1.075	
(KZ = 8)						(1.019)	
SE1–CX01	2.822±0.019	2.845±0.012	2.791±0.042	2.779±0.017	2.754±0.035	2.656±0.027	2.679±0.047
SE1–C301						2.5562(17)	2.587(3)
SE1–CX02	2.854±0.012	2.800±0.013	2.846±0.014	2.810±0.007	2.812±0.0122	2.676±0.012	2.628±0.004
SE1–C302						[2.7620(17)]	2.632(4)
SE1–CX03	2.758±0.023	2.741±0.004	2.738±0.014	2.719±0.020	2.716±0.019	2.619±0.001	2.587±0.001
SE1–C303						[2.6923(16)]	2.697(4)
SE1–CX04	2.939±0.033	2.946±0.031	2.932±0.054	2.904±0.033	2.910±0.052	2.741±0.019	2.721±0.027
SE1–CX05	3.116±0.044	3.114±0.025	3.014±0.067	3.091±0.047	2.997±0.072	2.815±0.099	2.845±0.004
CX01...CX05	3.226±0.019	3.252±0.026	3.247±0.012	3.215±0.022	3.237±0.019	3.225±0.025	3.227±0.017
C305...C313						3.142	
Pdl _{pl,X} –SE(1)	2.437±0.018	2.432±0.014	2.377±0.015	2.394±0.016	2.356±0.018	2.172±0.066	2.183±0.031
Pdl _{pl,3} –SE(1)						1.957	2.155
Pdl _{c,X} –SE(1)	2.472±0.015	2.459±0.008	2.425±0.015	2.428±0.014	2.397±0.018	2.230±0.042	2.222±0.022
						2.457	2.427
Pdl _{c,1} –SE(1)–Pdl _{c,2}	119.6±0.8	118	120	119.2±0.8	120	126	124
Pdl _{c,2} –SE(1)–Pdl _{c,3}	119.6±0.0	120	119	119.7±0.1	119	114	115
Pdl _{c,1} –SE(1)–Pdl _{c,3}	120.4±1.0	120	121	120.3±1.1	121	120	120
Pdl _{p,1} –Pdl _{p,2}	64.8±0.1	67	59	64.8±0.3	59	32	39
Pdl _{p,2} –Pdl _{p,3}	65.0±2.9	62	65	65.0±2.7	64	44	47
Pdl _{p,3} –Pdl _{p,1}	60.5±1.2	65	61	60.5±1.2	61	75	86
χ ¹	141.7±1.4	138	165	141±1.4	166	145	138
χ ²	138.5±2.2	132	163	138.6±1.8	165	–	–
χ ³	140.8±2.0	132	170	141.2±0	171	–	–

3.5 Bindungseigenschaften der Pentadienyl-Liganden

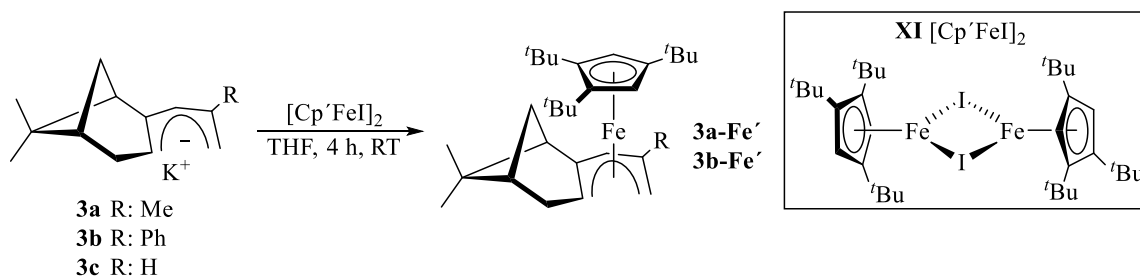
„ η^5 -U-Pdl ligands may be both more strongly bound, and more reactive, than C_5H_5 .“^[51c]

Bereits im Jahre 1988 stellte Richard D. Ernst die obige Vermutung auf. Allerdings basierte diese zunächst ausschließlich auf theoretischen Berechnungen^[51a,136] und konnte erst in den darauf folgenden Jahren experimentell eindeutig bestätigt werden. In diesem Kapitel soll zunächst auf den ersten Teil dieser Aussage eingegangen werden, während die erhöhte Reaktivität der Pentadienyl-Komplexe in dem Kapitel 3.6 eingehend beschrieben wird.

Basierend auf den klassischen und offenen Metallocenen kann anhand von Molekülstrukturen belegt werden, dass sich die Ebenen der Pentadienyl-Liganden, trotz nahezu identischer M–C_{Cp/Pdl} Bindungslängen, deutlich näher an den jeweiligen Metallatomen befinden als die der zyklischen Analoga. Beispielsweise befindet sich die Ebene des Cyclopentadienyl-Liganden in dem Ferrocen (Cp₂Fe) durchschnittlich 1.660(10) Å von dem Eisenatom entfernt.^[137] In den offenen Ferrocenen (2,4-Me₂C₅H₅)₂Fe und **3a-Fe** hingegen betragen die Fe-Pdl_{pl} Abstände gerade einmal 1.508(2) Å^[138] und 1.494/1.492 Å.^[69] Allerdings darf aufgrund dieser Beobachtungen nicht gleichzeitig auf eine stärkere Koordination der Pentadienyl-Liganden geschlossen werden. Beim direkten Vergleich der Bindungssituationen innerhalb der offenen und klassischen Metallocene werden nämlich einerseits die sterischen Gegebenheiten der Cp- und Pentadienyl-Liganden vernachlässigt, andererseits wird der Einfluss der Molekülsymmetrie nicht berücksichtigt (Cp₂Fe: D_{5h}- oder D_{5d}-Symmetrie, Pdl₂Fe: maximal C₂-Symmetrie). Um das Koordinationsverhalten und somit die Bindungsstärke der beiden π -Liganden lediglich unter Berücksichtigung der jeweils vorliegenden sterischen Eigenschaften und den damit einhergehenden Orbitalenergien beurteilen zu können, werden im Folgenden halboffene Metallocene hergestellt. In dieser Verbindungsklasse wird das Metallatom sowohl durch einen Cyclopentadienyl- als auch durch einen Pentadienyl-Liganden koordiniert. Demnach kann der Einfluss der Molekülsymmetrie vernachlässigt werden. Zusätzlich gilt es zu berücksichtigen, dass die elektronischen Eigenschaften der Metallatome ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Bindungssituationen besitzen. Für gewöhnlich werden für *low spin* Komplexe, wie beispielsweise (2,4-Me₂C₅H₅)₂V^[51b] und **3a-V**,^[69] deutlich kürzere V–C Bindungsabstände beobachtet als für entsprechende *high spin* Komplexe (Cp₂V^[137]). Somit soll der Fokus zunächst auf der Synthese und Charakterisierung von halboffenen Ferrocenen liegen, in denen das Eisenatom in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.

3.5.1 Halboffene Ferrocene

Wesentliches Problem bei der Herstellung von halboffenen Ferrocenen stellt die Auswahl eines geeigneten Fe(II)-Ausgangsmaterials dar. Der stöchiometrische Umsatz von Natrium-Cyclopentadienid und Kalium-Pentadienid mit Eisendichlorid beziehungsweise $\text{FeBr}_2(\text{dme})$ (dme = Dimethoxyethan) führt gewöhnlich zu einem Produktgemisch, bestehend aus dem offenen, halboffen und dem klassischen Ferrocen.^[139a,139b] Demgegenüber weisen CpFeX -Spezies eine thermodynamische Instabilität auf, sodass sie üblicherweise in das Ferrocen und FeX_2 zerfallen. Erst durch die partielle Funktionalisierung des Cyclopentadienyl-Liganden durch sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen wie Tris-*tert*-butyl-, Tetra-*iso*-propyl- und Penta-*iso*-propyl ist eine kinetische Stabilisierung dieser Verbindungsklasse möglich.^[140a-e] Da insbesondere der Tris-*tert*-butylcyclopentadienylligand (Cp') einzigartige Eigenschaften bezüglich der Stabilisierung von niedervalenten Verbindungen aufweist (Fe ,^[141a,141b] Mn ,^[142] Th ^[143a-c]), soll dieser dementsprechend zur Herstellung der offenen Ferrocene eingesetzt werden (Schema 8). Als Ausgangsmaterial wird dazu die von Walter *et al.* publizierte Eisen-Spezies $[(\eta^5\text{-Cp}')\text{FeI}]_2$ **XI** verwendet.^[144] Diese wird in THF gelöst und mit zwei Äquivalenten der jeweiligen Kaliumsalze **3a-c** versetzt. Nach erfolgter Abtrennung des Kaliumiodids und Entfernen des Lösungsmittels, werden die braunen Rückstände in wenig Pentan gelöst. Die Aufbewahrung der Kristallisationsansätze erfolgt bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$.



Schema 8. Synthese der halboffenen Ferrocene.

Im Gegensatz zum offenen Ferrocen **3a-Fe** handelt es sich bei den halboffenen Spezies um thermodynamisch stabile Verbindungen, bei denen die Ausbildung von Eisennanopartikeln nicht stattfindet. Innerhalb von 12 h können für **3a-Fe'**^[57,69] und **3b-Fe'** rotbraune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die ORTEP-Darstellungen dieser beiden Verbindungen befinden sich mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln in den Abbildungen 41 und 42. Zusätzliche Bindungsparameter sind in der Tabelle 13 aufgeführt. Um konkrete Aussagen bezüglich der Bindungs- und Struktureigenschaften der

halboffenen Metallocene treffen zu können, werden sowohl das während meiner Masterarbeit hergestellte enantiomerenreine, offene Ferrocen **3a-Fe**^[57,69] als auch das von Walter *et al.* publizierte sterisch anspruchsvolle Ferrocen **Cp'₂Fe**^[144] in die folgende Diskussion mit einbezogen (Abbildung 40).

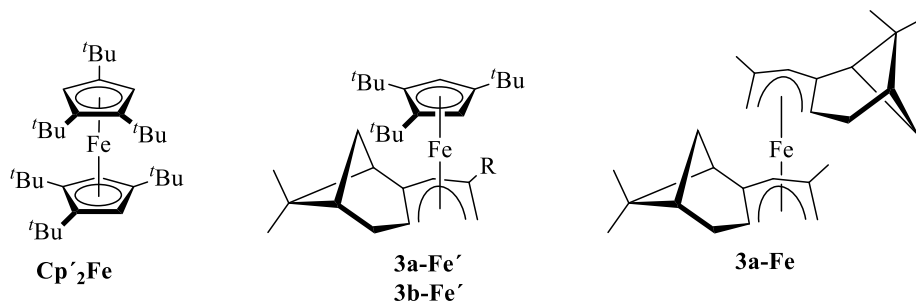


Abbildung 40. Strukturformeln des sterisch anspruchsvollen Ferrocens **Cp'₂Fe** (links), der halboffenen Ferrocene **3a-Fe'** und **3b-Fe'** (mittig) und des offenen Ferrocens **3a-Fe** (rechts).

Die fünf Kohlenstoffatome der Pentadienyleinheiten sowie des Cp-Anions befinden sich in den halboffenen Ferrocenen **3a-Fe'** und **3b-Fe'** jeweils nahezu in einer Ebene. Um intramolekulare Abstoßungen zwischen den Pentadienyl-Liganden und den sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen zu minimieren wird, identisch zu den homoleptischen Eisenkomplexen **3a-Fe** und **Cp'₂Fe** eine geringfügige Abwinklung der beiden Ebene um durchschnittlich 8 ° beobachtet (α_{pl} , Tabelle 13). Eine optimale Überlappung zwischen den Eisen-d- und den Pentadienyl- π -Orbitalen wird zudem gewährleistet, da die Reste an den C2-Positionen der Pdl zusätzlich um 6.5 ° (**3a-Fe'**) bzw. 6.0 ° (**3b-Fe'**) zum Metall gerichtet sind.

Tabelle 13. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Fe(II)-Verbindungen.

	Cp'₂Fe^a	3a-Fe	3a-Fe'	3b-Fe'
Fe–C _{Cp} (av.)	2.099±0.029	–	2.106±0.027	2.111±0.025
Fe–C _{Pdl} (av.)	–	2.117±0.043	2.121±0.072	2.122±0.073
Fe–Cp _{pl}	1.712±0.002	–	1.719	1.724
Fe–Pdl _{pl}	–	1.492±0.002	1.506	1.505
α_{pl}	7, 8	9	7	9
α_{tBu}	9.1, 14.5, 14.7 6.4, 16.6, 19.7	–	4.0, 11.2, 12.7	6.2, 10.4, 12.1
α_R	–	8.8, 11.1	6.5	6.0
$\pi_{C,1}$ –Fe– $\pi_{C,2}$	175	171	172	173

^a Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Werte beziehen sich nur auf eines dieser Moleküle.

Die *tert*-Butylgruppen hingegen befinden sich stets oberhalb der definierten Ebene. Die Ab-

winklung der Substituenten von den Ebenen wird hier und im Folgenden durch α_X ($X = \text{Me}$, $t\text{Bu}$, Ph) symbolisiert.

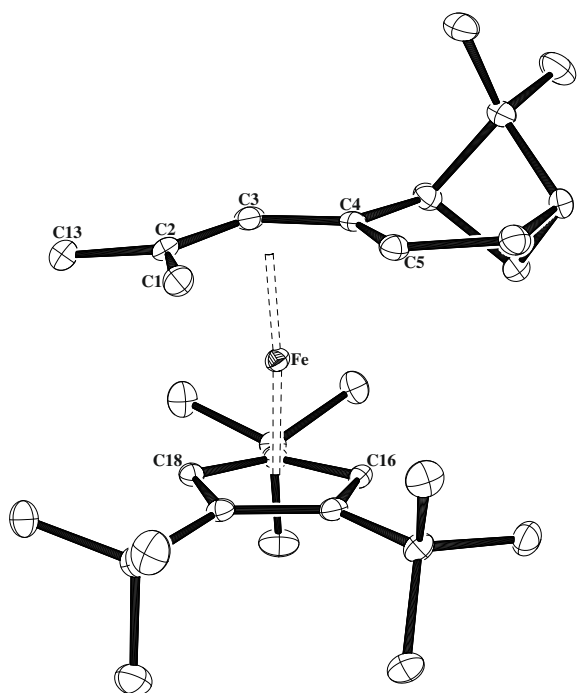


Abbildung 41. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-Fe'** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].^[57,69]

Pentadienyl-Ligand, C–C (*av.*) 1.418±0.004, C1...C5 2.820, C1–Fe 2.0961(15), C2–Fe 2.0602(15), C3–Fe 2.0753(15), C4–Fe 2.1307(14), C5–Fe 2.2410(16), $C_{PdI}\text{--Fe}$ (*av.*) 2.121±0.072, C1–C2–C3 120.72(15), C2–C3–C4 126.00(15), C3–C4–C5 124.85(15); Cp' Ligand, C–C (*av.*) 1.432±0.017, C14–Fe 2.1375(15), C15–Fe 2.1236(15), C16–Fe 2.0863(15), C17–Fe 2.1132(14), C18–Fe 2.0715(16), $C_{Cp}\text{--Fe}$ (*av.*) 2.106±0.027, C14–C15–C16 105.93(14), C15–C16–C17 110.90(14), C16–C17–C18 105.51(13), C17–C18–C14 111.23(14).

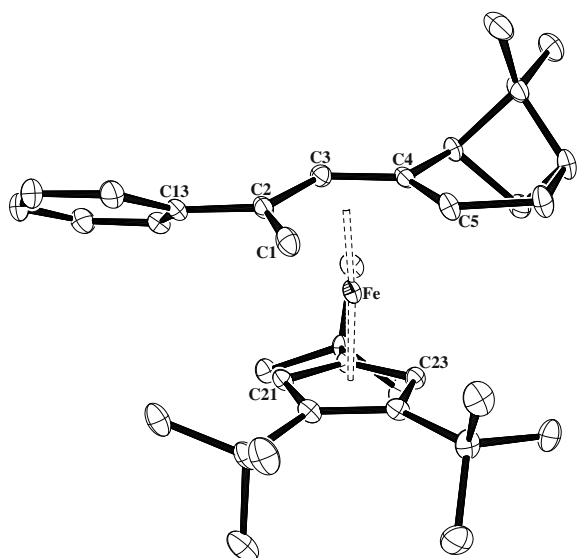


Abbildung 42 ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3b-Fe'** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Pentadienyl-Ligand, C–C (*av.*) 1.417±0.007, C1...C5 2.816, C1–Fe 2.0886(19), C2–Fe 2.0568(17), C3–Fe 2.0799(18), C4–Fe 2.1448(18), C5–Fe 2.2383(18), $C_{PdI}\text{--Fe}$ (*av.*) 2.122±0.073, C1–C2–C3 120.64(17), C2–C3–C4 125.79(18), C3–C4–C5 125.13(17); Cp' Ligand, C–C (*av.*) 1.434±0.016, C19–Fe 2.1049(18), C20–Fe 2.1213(18), C21–Fe 2.0953(17), C22–Fe 2.1489(17), C23–Fe 2.0865(17), $C_{Cp}\text{--Fe}$ (*av.*) 2.111±0.025, C19–C20–C21 106.62(14), C20–C21–C22 111.34(15), C21–C22–C23 105.30(15), C22–C23–C19 110.88(15).

Der Winkel α_{tBu} liegt zwischen 4.0 ° und 12.7 ° (**3a-Fe'**) bzw. 6.2 ° und 12.1 ° (**3b-Fe'**). Die Differenz von 8.7 °/5.9 ° wird dabei durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen des Cp'-Liganden hervorgerufen. Im Vergleich zum Ferrocen **Cp'₂Fe** sind diese Werte jedoch deutlich kleiner, sodass von einer geringeren Abstoßung zwischen den geschlossenen und offenen Liganden ausgegangen werden kann. Diese Beobachtung spiegelt sich einerseits durch den geringfügig kleineren Winkel zwischen

den Zentroiden der beiden π -Liganden und den Eisenatomen ($\pi_{c,1}-\text{Fe}-\pi_{c,2}$ 175 ° **Cp'₂Fe**, 173 ° **3b-Fe'**, 172 ° **3a-Fe'**) und andererseits durch die jeweils zu beobachtenden Abstände der beiden Ligandenebenen zueinander wieder. In **Cp'₂Fe** befinden sich die beiden Cyclopentadienylebenen *ca.* 3.4 Å voneinander entfernt, während in den halboffenen Ferrocenen sich dieser Wert, unabhängig von dem Substituenten an der C2-Position, auf gerade einmal 3.2 Å beläuft. In dem offene Ferrocen **3a-Fe** sind die Ebenen sogar nochmals um 0.2 Å dichter aneinander gerückt. Unabhängig von den sterischen Eigenschaften der C2-Substituenten (Me vs. Ph) befinden sich dabei die Pentadienylebenen, trotz nahezu identischen Fe–C Bindungslängen, deutlich dichter an den Eisenatomen als der Cp'-Ligand. Ein identisches Verhalten konnte bereits bei den halboffenen Ferrocenen $[(\eta^5\text{-}2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})]$ ^[145] (1.416 Å/1.686 Å) und $[(\eta^5\text{-}2,4\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp}')]^{\text{[146]}}$ (1.458 Å und 1.732 Å) sowie dem offenen Indenyl-Komplex $[(\text{oInd}^{\text{Me}})\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp}^*)]^{\text{[147]}}$ (1.486/1.688 Å) vorgefunden werden. Demzufolge kann diese Beobachtung nicht auf die sterischen Eigenschaften der Pentadienylsubstituenten zurückgeführt werden. Vielmehr müssen die jeweils vorliegenden Metall-Ligand-Orbitalwechselwirkungen von entscheidender Bedeutung sein. In der Abbildung 43 ist sowohl das qualitative Molekülorbital-Diagramm (MO-Diagramm) des in der bevorzugten η^5 -U-Form vorliegenden Pentadienyl-Liganden als auch das des Cp-Anions schematisch dargestellt. Zur besseren Übersicht sind hier nur die relevanten π -MOs der beiden Systeme schematisch dargestellt.

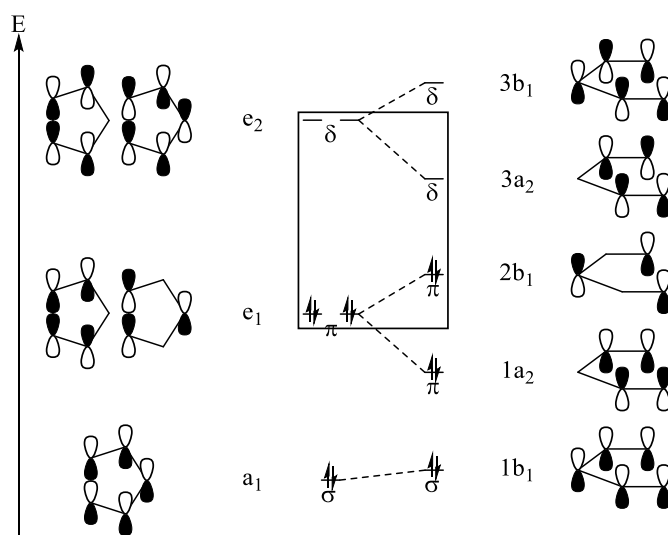


Abbildung 43. Qualitatives MO-Diagramm des Cp-Liganden (links) und des Pdl (rechts).

Hieraus wird ersichtlich, dass die Ringöffnung des Cyclopentadienyl-Liganden zum Pentadienyl-Liganden eine energetische Aufspaltung der π - und δ -Molekülorbitale bewirkt.

Das *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) wird dabei energetisch angehoben, sodass dem offenen System eine stärkere π -Donorfähigkeit zugesprochen werden kann.^[51a,51c,52,136]

Im Gegensatz dazu erfährt das *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) eine energetische Stabilisierung. Während beim Cyclopentadienyl-Liganden die δ -Rückbindung nur geringfügig bis gar nicht für die thermische Stabilisierung der Komplexe maßgeblich ist,^[148] lässt sich für das offene Ligandensystem anhand von spektroskopischen Untersuchungen (IR, EPR und Mössbauer) ausgewählter Pentadienyl-Komplexe jedoch zeigen, dass diese über starke δ -Rückbindungseigenschaften verfügen und diese für die thermische Stabilität der Pentadienyl-Komplexe verantwortlich sind.^[149a-c]

Neben den von Ernst *et al.* untersuchten Pentadienyl-Liganden trifft diese besondere Eigenschaft auch auf den sterisch anspruchsvollen 2,4-^tBu₂C₅H₅-Pentadienyl-Liganden zu.^[146]

Basierend auf den theoretischen Berechnungen lassen sich demzufolge die deutlich kürzeren Abstände der Pentadienylebenen zu den Metallatomen in den Molekülstrukturen plausibel erklären. Neben den elektronischen Gegebenheiten spielen jedoch die sterischen Eigenschaften der Pentadienyl-Liganden an sich eine wesentliche Rolle (siehe Kapitel 3.5.2).

Zusätzlich zur Charakterisierung dieser Verbindungen durch Röntgenstrukturanalysen sind NMR-spektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur in Benzol-*d*₆ durchgeführt worden. In der Tabelle 14 befinden sich für die Verbindungen **Cp'₂Fe**, **3a-Fe** und **3a-Fe'** ausgewählte NMR Resonanzen.

Tabelle 14. Spektroskopische Details für das Ferrocen **Cp'₂Fe**^[144] sowie den halboffenen und offenen Ferrocenen^[57,69] in Benzol-*d*₆ bei 298 K.

¹ H-NMR Daten [ppm]				¹³ C{ ¹ H}-NMR Daten [ppm]			
	Cp' ₂ Fe	3a-Fe'	3a-Fe		Cp' ₂ Fe	3a-Fe'	3a-Fe
H1-<i>exo</i>		3.05 (dd)	1.17–0.99 (m)	C1		43.0	46.0
		<i>J</i> = 3.60 Hz		C2		89.8	98.7
		<i>J</i> = 1.40 Hz		C3		82.0	84.1
H1-<i>endo</i>		–1.21 (d)	–2.07 (brs)	C4		111.5	115.2
		<i>J</i> = 3.52 Hz		C5		54.3	67.9
H3		5.44 (s)	4.09 (brs)				
H5		0.32 (d)	2.14–1.98 (m)	Cp' (CH)	64.5	71.2	
		<i>J</i> = 7.28 Hz				64.7	
Cp	4.07 (brs)	3.91 (d)		Cp' (C)	96.4	104.2	
		<i>J</i> = 2.20 Hz				100.4	
		2.27 (d)				97.6	
		<i>J</i> = 2.08 Hz					

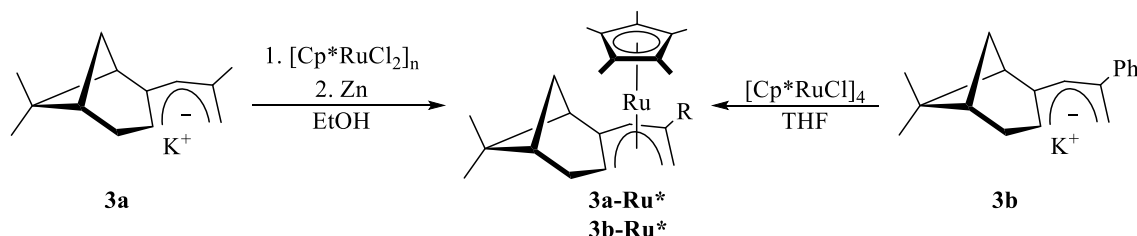
Ausgehend von den Verbindungen **3a-Fe** und **3a-Fe'** können für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen des Pentadienyl-Liganden in dem halboffenen Ferrocen deutliche Hochfeldverschiebungen verzeichnet werden. Am signifikantesten zeigt sich dies anhand der chemischen Verschiebungen der terminalen Kohlenstoffatome C5. Im offenen Ferrocen erscheint das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 54.3 \text{ ppm}$, während in **3a-Fe'** sich diese auf $\delta = 67.9 \text{ ppm}$ beläuft. Für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen des Cp'-Liganden können hingegen durch die Einführung eines Pentadienyl-Liganden in die Koordinationssphäre deutliche Tieffeldverschiebungen der entsprechenden Resonanzen beobachtet werden. Da es sich im Gegensatz zum Ferrocen **Cp'₂Fe** um keine symmetrisch aufgebaute Verbindung handelt, werden für die quartären C-Atome des Cp'-Ringes drei Signale bei $\delta = 104.2, 100.4$ und 97.6 ppm detektiert. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür sind die oben dargestellten π -Donor- und δ -Akzeptorfähigkeiten der beiden Ligandensysteme. Durch die starke δ -Rückbindung des Pentadienyl-Liganden ($\text{Fe} \rightarrow \text{Pdl}$) erhöht sich die Elektronendichte innerhalb dieser Systeme, insbesondere an den Kohlenstoffatomen C1, C2 sowie C4 und C5. Im Vergleich zum offenen Ferrocen, in dem die beiden Liganden um die Elektronendichte des Eisenatoms konkurrieren, wird das äußere Feld des Pentadienylsystems in **3a-Fe'** stärker abgeschirmt, sodass die entsprechenden Resonanzen hochfeldverschobener erscheinen. Der Cp'-Ligand übt hingegen primär eine π -Hinbindung ($\text{Cp}' \rightarrow \text{Fe}$) aus. Diese ist im halboffenen Ferrocens stärker ausgeprägt als in **Cp'₂Fe**. Aufgrund der verringerten Elektronendichte innerhalb des Cp'-Fragments sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen somit tieffeldverschobener.

3.5.2 Halboffene Ruthenocene

„The usual η^5 -U-Pdl (Pdl = various pentadienyl ligands) form is even more sterically demanding than C_5Me_5 as a result of the former's shorter M-ligand plane separations.“^[51d]

Wie im vorherigen Kapitel bereits angedeutet, haben die sterischen Eigenschaften des Pentadienylsystems einen entscheidenden Einfluss auf die Bindungseigenschaften innerhalb der Komplexe. Um die obige Aussage von Ernst experimentell bestätigen zu können, sind im Folgenden halboffene Metallocene hergestellt worden, in denen anstelle des sterisch anspruchsvollen Cp'-Liganden das Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) eingesetzt wird. Ausgehend von der bereits im Jahre 1992 durch Salzer *et al.* veröffentlichten Ruthenium-

Verbindung **3a-Ru***^[56] ist hierzu das halboffene Ruthenocen **3b-Ru*** synthetisiert worden (Schema 9). Im Gegensatz zu der in Literatur beschriebenen reduktiven Methode, unter Verwendung von $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}_2]_n$ und Zink, wird jedoch eine klassische Salzmetathese durchgeführt. Hierzu werden 0.25 Äquivalente der tetrameren $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}]_4$ -Spezies^[150] mit dem Kaliumsalz **3b** für 4 h in THF zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des Kaliumchlorids und des Lösungsmittels wird der zurückbleibende Rückstand in wenig Pentan gelöst und der Kristallisationsansatz bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Innerhalb weniger Tage werden rot-braune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten und vermessen. Die erhaltenen Molekülstrukturen befinden sich mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln in den Abbildungen 44 und 45 sowie der Tabelle 15.



Schema 9. Synthese der halboffene Ruthenocene.

Das offene Ruthenocen **3b-Ru*** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle. Im Gegensatz zur üblicherweise vorzufindenden, selektiven Koordination des Pentadienyl-Liganden von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bicyklus, wird jedoch in dieser Verbindung erstmalig für eines der Moleküle die entgegengesetzte Anlagerung an das Metallatom vorgefunden (Abbildung 45). Die verbrückende CMe_2 -Gruppe des Bicyklus zeigt dabei in Richtung des Rutheniumatoms, während die Methylenheit nach außen orientiert ist. Dieses Koordinationsverhalten des Liganden **3b** kann ebenfalls durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur eindeutig bestätigt werden. Das Verhältnis der beiden Verbindungen liegt in Lösung ebenfalls bei 1 : 1. Anhand von NOESY-Experimenten kann dabei eine Fernkopplung zwischen den Protonen der Methylgruppe C12' und Cp^* beobachtet werden (Abbildung 45). In dem anderen Molekül liegt hingegen eine NOE-Fernkopplung zwischen den Protonen der Methylengruppe C8 und dem Cp^* -Liganden vor (Abbildung 44). Da die Ru–C Bindungslängen (Tabelle 15) nahezu identisch zu **3a-Ru***, beziehungsweise bedeutend länger als im halboffenen Ferrocen **3a-Fe'** sind, können intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den beiden Liganden als Ursache hierfür ausgeschlossen werden.

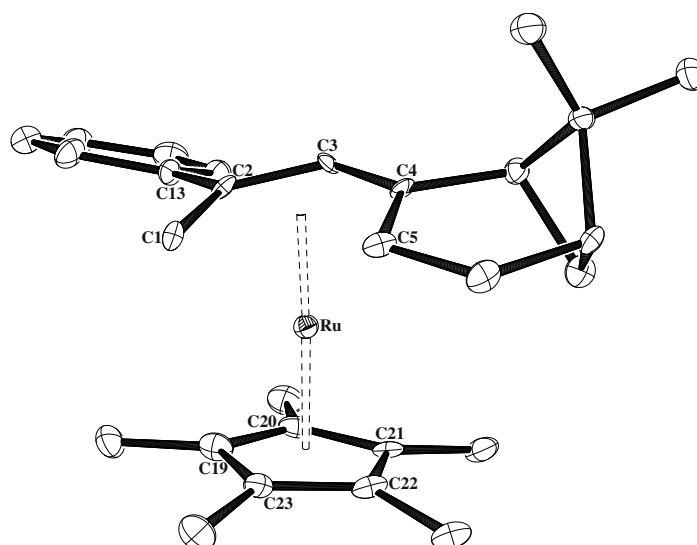


Abbildung 44. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3b-Ru*** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°], Molekül 1: Pentadienyl-Ligand, C–C (*av.*) 1.400±0.011, C1···C5 2.804, C1–Ru 2.158(6), C2–Ru 2.181(7), C3–Ru 2.217(7), C4–Ru 2.230(7), C5–Ru 2.224(7), C1–C2–C3 119.4(6), C2–C3–C4 126.0(7), C3–C4–C5 124.9(6); Cp* Ligand, C–C (*av.*) 1.439±0.014, C19–Ru 2.178(8), C20–Ru 2.248(7), C21–Ru 2.299(6), C22–Ru 2.234(7), C23–Ru 2.167(7).

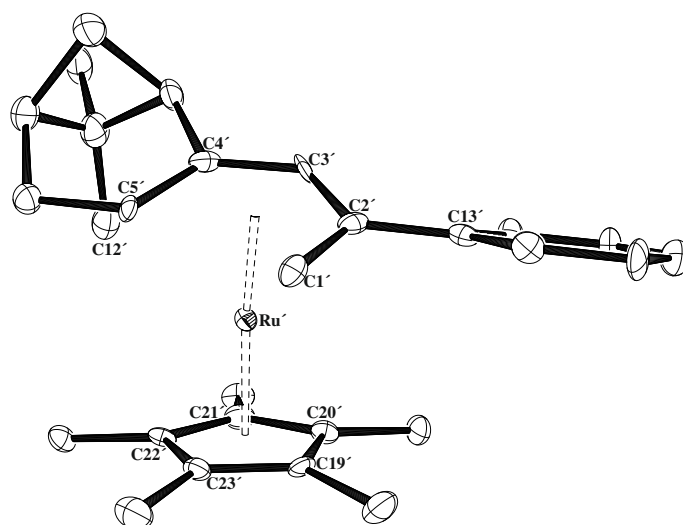


Abbildung 45. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3b-Ru*** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°], Molekül 2: Pentadienyl-Ligand, C'–C' (*av.*) 1.423±0.013, C1'···C5' 2.809, C1'–Ru' 2.158(7), C2'–Ru' 2.166(7), C3'–Ru' 2.228(7), C4'–Ru' 2.280(7), C5'–Ru' 2.237(6), C1'–C2'–C3' 119.2(7), C2'–C3'–C4' 126.2(7), C3'–C4'–C5' 125.2(7); Cp* Ligand, C'–C' (*av.*) 1.423±0.013, C19'–Ru' 2.161(7), C20'–Ru' 2.239(7), C21'–Ru' 2.295(7), C22'–Ru' 2.254(7), C23'–Ru' 2.163(7).

Ebenfalls ausgeschlossen werden kann die Herstellungsweise der halboffenen Ruthenocene. Wird **3a-Ru*** nämlich via Salzmetathese hergestellt, werden zur Literatur identische Zellparameter erhalten. Demnach liegen die gleichen Molekülstrukturen vor. Somit muss der Phenylsubstituent maßgeblich für dieses sonderbare Verhalten sein, welches es in weiterführenden Arbeiten zu beweisen gilt. Analog zu den halboffenen Ferrocenen ist der Abstand

zwischen dem Rutheniumatom und der Pentadienylebene deutlich geringer als zu der entsprechenden Cyclopentadienylebene (Δ 0.259 Å). In den von Ernst *et al.* publizierten halboffenen Ruthenocenen sind vergleichbare Ebenenabstände vorgefunden worden ([1,5-Ph₂C₅H₅)Ru(η^5 -Cp*)] 1.611 Å und 1.836 Å, [(2,4-Ph₂C₅H₅)Ru(η^5 -Cp*)] 1.557 Å und 1.846 Å, [(3-PhC₅H₆)Ru(η^5 -Cp*)] 1.553 Å und 1.824 Å).^[151a,151b] Die Ru–C Bindungslängen in den beiden unabhängigen Molekülen der asymmetrischen Einheit sind trotz unterschiedlichen Koordinationsverhaltens nahezu identisch. Die durchschnittlichen Bindungslängen für den Pentadienyl-Liganden **3b** betragen 2.202±0.031 Å (Molekül 1) und 2.213±0.051 Å (Molekül 2). Die Abstände zu den Cp*-Kohlenstoffatomen sind mit 2.225±0.054 Å und 2.222±0.059 Å nur geringfügig länger. Unter Berücksichtigung des halboffenen Ferrocens **3b-Fe'** befinden sich die beiden Ligandenebenen jedoch um *ca.* 0.2 Å weiter voneinander entfernt (Cp*–3b 3.442 Å/3.457 Å *versus* Cp'–3b 3.229 Å). Da dem Tris-*tert*-butylcyclopentadienylliganden basierend auf elektrochemischen Untersuchungen^[152] eine geringere π -Donorstärke zugewiesen werden kann als dem sterisch weniger anspruchsvollen Cyclopentadienyl Cp*, muss demzufolge der größer werdende Ionenradius des Metallatoms maßgeblich für diese Beobachtung sein.

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

	3a-Ru* ^a	3b-Ru* (Molekül 1)	3b-Ru* (Molekül 2)	3b-Fe'
C1...C5	2.797	2.804	2.809	2.816
M–C _{Cp} (<i>av.</i>)	2.208±0.060	2.225±0.054	2.222±0.059	2.111±0.025
M–C _{Pdl} (<i>av.</i>)	2.196±0.030	2.202±0.031	2.213±0.051	2.122±0.073
M–Cp _{pl.}	1.847	1.854	1.858	1.724
M–Pdl _{pl.}	1.607	1.588	1.599	1.505
$\alpha_{pl.}$	14.5	18.0	20.9	9
$\alpha_{Me/tBu}$	3.3-7.1	5.0-6.3	4.8-6.5	6.2-12.1
α_R	8.0	10.4	10.4	6.0
$\pi_{C,1}$ –M– $\pi_{C,2}$	173.9	175.5	175.0	173

^a Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Werte beziehen sich nur auf eines dieser Moleküle.

Die eingangs aufgestellte These, dass es sich bei dem Pentadienyl-Liganden um das, im Vergleich zu Cp*, sterisch anspruchsvollere System handelt, kann somit basierend auf den jeweils vorzufindenden Ebenen- und M–C-Abstände, bestätigt werden. Der Ursprung dieser Beobachtung und den in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Orbitalwechselwirkungen kann dabei primär auf den Abstand zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen C1 und C5 zurückgeführt werden. Unabhängig von den sterischen Gegebenheiten des Pentadienyls sind diese

deutlich größer als die in den Cp-Systemen durchschnittlich vorzufindenden 1.4 Å.^[137] Ausgehend von den aus **3a** hergestellten offenen Metallocenen nimmt dieser von den ionischen Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetall-Verbindungen (**3a-18K6** (3.255 Å) \geq **3a-Sr** (3.246 Å) \geq **3a-La** (3.226 \pm 0.019 Å)) zu den kovalenten Übergangsmetall-Komplexen (**3a-Ti** (3.156 \pm 0.042 Å) \geq **3a-V** \geq **3a-Ti** \geq **3a-V** \geq **3a-Cr** $>$ **3a-Fe** (2.850 \pm 0.004 Å)) ab. Aufgrund dieses signifikanten Unterschiedes sind optimale Überlappungen zwischen den Metall-d- und Ligand- π -Orbitalen nur dann möglich, insofern sich die Ebene des Pentadienyl-Liganden dichter an das Metallatom anlagert.

3.6 Flexibilität der Pentadienyl-Liganden

„They may bond to metals in a variety of η^1 , η^3 , and η^5 modes (...).“^[51d]

Im Gegensatz zu den Cyclopentadienyl- und Allylsystemen ist der Pentadienyl-Ligand theoretischen Berechnungen zur Folge dazu in der Lage, in unterschiedlichen Haptizitäten an ein Metallatom zu koordinieren. Diese Berechnungen stützen sich dabei insbesondere auf den Verlust der π -Delokalisierungsenergie, die bei einem Haptizitätswechsel der Ligandensysteme einhergeht. Sowohl der Haptizitätswechsel eines Cyclopentadienylanions ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$) als auch der eines Allylanions ($\eta^3 \rightarrow \eta^1$) sind im Vergleich zum $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -Haptizitätswechsel eines Pentadienylanions energetisch weniger begünstigt (Abbildung 46).^[136,153]

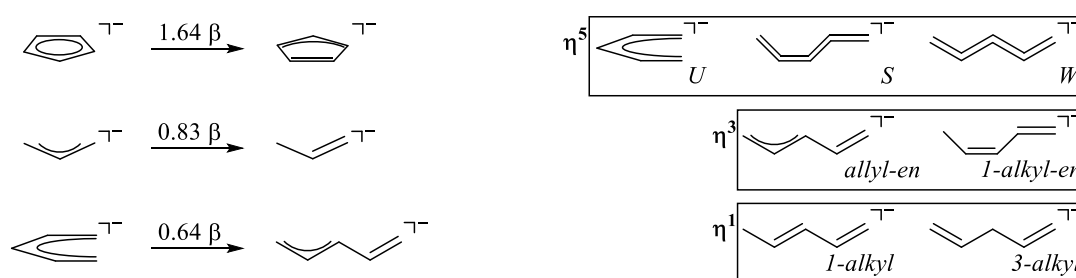


Abbildung 46. Haptizitätswechsel mit einhergehendem Verlust der π -Delokalisierungsenergie (links); Bindungsmodi eines Pentadienylanions (rechts).

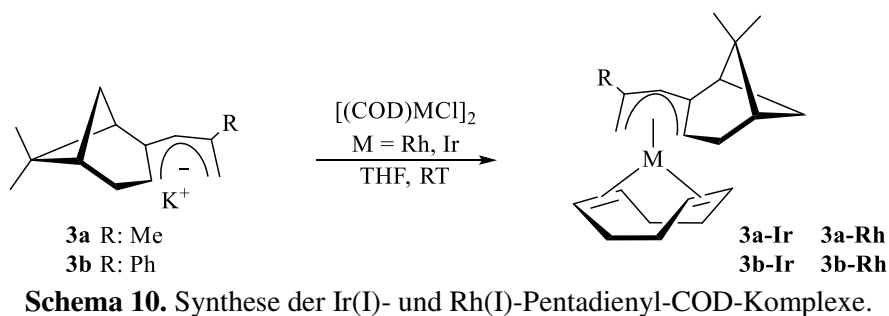
Basierend auf den zahlreichen Arbeiten von Ernst *et al.* wurde bisher nahezu ausschließlich der η^5 -Modus beobachtet, in dem die Pentadienyl-Liganden in der U-Geometrie vorliegen (Abbildung 46). Der η^5 -S- und η^5 -W-Bindungsmodus konnte hingegen nur anhand von wenigen Beispielen nachgewiesen werden. Während die η^5 -S-Koordination primär auf

Übergangsmetalle in der d^4 -Konfiguration beschränkt ist ($[(2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{PEt}_3)]^{[154]}$ und $[(2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{PEt}_3)]^{[155]}$), wird die *W*-Konformation ausschließlich in Alkalimetall-Verbindungen vorgefunden.^[64e,65] Die Besonderheit dieser drei η^5 -Bindungsmodi ist, dass eine Delokalisierung der Doppelbindungen und somit der negativen Ladung vorliegt. Die fünf Kohlenstoffatome koordinieren somit mit vergleichbaren Abständen simultan an das jeweilige Metallatom. Liegt hingegen eine partielle beziehungsweise vollständige Lokalisierung der olefinischen Einheiten vor, so wird zwischen den Metall-Allyl- (η^3 -allyl-en), Metall-Olefin- (η^3 -1-alkyl-en) und den Metall-Alkyl-Wechselwirkungen (η^1 -1-alkyl, η^1 -3-alkyl) unterschieden (Abbildung 46). Eine Übersicht der möglichen Bindungsmodi kann aus den hier angegebenen Artikeln entnommen werden.^[51c,51d]

3.6.1 Heteroleptische Iridium(I)-und Rhodium(I)-Pentadienyl-Komplexe

In Kapitel 3.4.3 ist bereits anhand der Yttrium- und Lutetiumverbindungen demonstriert worden, dass die Pentadienyl-Liganden **3a** und **3c** dazu in der Lage sind, in unterschiedlichen Haptizitäten (η^5 -*U* und η^3 -*S*) an die Seltenerdmetallatome zu koordinieren. Maßgeblich für den Haptizitätswechsel bei den offenen Seltenerdmetall-Metallocenen sind dabei die sterischen Gegebenheiten der Ligandensysteme in Kombination mit den jeweils vorliegenden Ionenradien der Metalle. Im Folgenden soll der Fokus auf sterisch weniger anspruchsvolle Pentadienyl-Komplexe gelegt werden, in denen ein Haptizitätswechsel gezielt hervorgerufen werden kann. Hierzu haben sich insbesondere die Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe (Pentadienyl-COD-Komplexe) der Gruppe 9 Metalle, Rhodium und Iridium, als geeignet erwiesen.

Zur Herstellung dieser Verbindungsklasse werden die dimeren Cyclooctadien-Komplexe $[(\text{COD})\text{MCl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}^{[156]}$ und $\text{Ir}^{[157]}$) jeweils in THF gelöst und mit zwei Äquivalenten der Kaliumsalzen **3a** beziehungsweise **3b** bei Raumtemperatur versehen (Schema 10). Nach erfolgter Reaktion bei Raumtemperatur wird das Kaliumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Die braunen Rückstände weisen eine ausgesprochen gute Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln wie Hexan und Pentan auf. Um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu isolieren, müssen demzufolge äußerst konzentrierte Lösungen hergestellt werden. Die Aufbewahrung der Kristallisationsansätze erfolgt bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Die Verbindungen **3a-Ir** und **3a-Rh** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$.



In dem Rhodiumkomplex befindet sich ein Molekül in der asymmetrischen Einheit, während für den analogen Iridiumkomplex zwei unabhängige Moleküle vorliegen. Ausgehend vom phenylierten Ligandensystem **3b** liegt sowohl für die Iridium- als auch für die Rhodiumverbindung die orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit vor. Die Molekülstruktur von **3b-Ir** befindet sich als ORTEP-Darstellung in der Abbildung 47, während die Molekülstrukturen von **3a-Rh** und **3b-Rh** aus der Abbildung 48 entnommen werden können. Da die Verbindung **3a-Ir** bereits im Rahmen früherer Arbeiten vollständig charakterisiert worden ist, befindet sich dessen Molekülstruktur im kristallographischen Anhang.^[57,69] Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in der Tabelle 16 zusammengefasst.

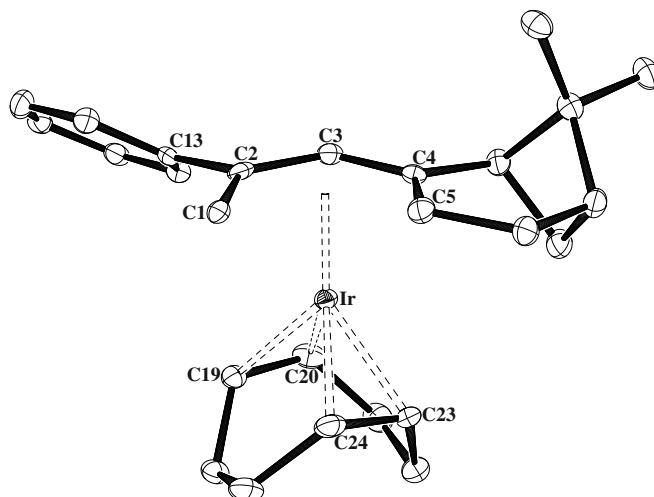


Abbildung 47. ORTEP-Darstellungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3b-Ir** ohne Wasserstoffatome.

In den beiden Iridiumverbindungen **3a-Ir** und **3b-Ir** liegen die fünf Kohlenstoffatome der Pentadienyleinheiten nahezu in einer Ebene. Die zu beobachtenden C–C Bindungslängen weisen darauf hin, dass die Doppelbindungen, und somit auch die negativen Ladungen, jeweils delokalisiert sind. Die M–C Bindungsabstände von durchschnittlich $2.259 \pm 0.042 \text{ \AA}$

(**3a-Ir**) und 2.255 ± 0.027 Å (**3b-Ir**) belegen, dass die Pentadienyl-Liganden **3a** und **3b** in dem klassischen η^5 -*U*-Bindungsmodus an die Iridiumatome koordinieren. Im Vergleich zu dem von White *et al.* publizierten, campherbasierenden (η^4 -Cycloocta-1,5-dien)(η^5 -1,2,3-triphenyl-4-methyl-7-isopropyl-1H-indenyl)-Rhodiumkomplex,^[158] bei dem ein racemisches Gemisch nachgewiesen werden konnte, erfolgt die Koordination der hier verwendeten Pentadienyl-Liganden selektiv von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bizeklus. Demnach handelt es sich bei **3a-Ir** und **3b-Ir** um enantiomerenreine Iridiumkomplexe. Unabhängig von den sterischen Eigenschaften der Substituenten an der C2-Position (Me *versus* Ph) weisen die mittleren Ebenen der Pentadienyl-Liganden, definiert durch die Kohlenstoffatome C1 bis C5, Abstände von *ca.* 1.63 Å zu den Iridiumatomen auf. Sowohl die Methylgruppe als auch das Kohlenstoffatom C13 der Phenylgruppe befinden sich unterhalb dieser Ebene. Die Abstände der terminalen Kohlenstoffatome betragen dabei 2.877 Å für **3a-Ir** beziehungsweise 2.855 Å für **3b-Ir** und liegen somit in einem ähnlichen Längenbereich wie in den halboffenen Ruthenocenen (Kapitel 3.5.2).

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der heteroleptischen Pentadienyl-COD-Komplexe.

	3a-Rh	3a-Ir^a	3b-Rh	3b-Ir
C1–C5	3.049	2.877	2.998	2.855
M–C1	2.240(3)	2.266(3)	2.199(3)	2.243(3)
M–C2	2.200(2)	2.249(3)	2.209(3)	2.277(3)
M–C3	2.159(2)	2.302(3)	2.170(4)	2.284(3)
M–C4	2.398(2)	2.285(3)	2.398(3)	2.254(3)
M–C5	2.625(2)	2.193(3)	2.636(3)	2.216(3)
M–C (<i>av.</i>)	2.342±0.191	2.259±0.042	2.322±0.197	2.255±0.027
M–COD	2.145±0.004	2.113±0.002	2.136±0.020	2.164±0.008
	2.141±0.023	2.162±0.004	2.162±0.020	2.107±0.001
Pdl _{pl.} –M	1.750/1.679 ^c	1.630	1.752/1.647 ^b	1.634
Pdl _{c.} –M	1.783	1.714	1.788	1.708
α_R	3.1	12.5	–0.9 ^c	4.9
Pdl _{pl.} –Ph _{pl.}	–	–	35.7	37.8

^a Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Werte beziehen sich auf das Molekül 1. ^b Abstand des Metallatoms zu der allylischen Ebene (C1–C2–C3). ^c Das negative Vorzeichen weist darauf hin, dass sich der Rest oberhalb von der mittleren Pentadienylebene befindet.

In den Molekülstrukturen der Rhodiumverbindungen **3a-Rh** und **3b-Rh** kann ebenfalls die für die Pentadienyl-Liganden charakteristische *U*-Konformation beobachtet werden. Im Gegensatz zu den analogen Iridiumkomplexen sind die Kohlenstoffatome der Pentadienyl-

fragmente jedoch gegeneinander verdreht. Demzufolge befinden sich diese nicht mehr innerhalb der mittleren Ebene. Eine direkte geometrische Konsequenz dessen ist, dass die M–C Bindungsabstände signifikante Längenunterschiede aufweisen. Während die Abstände zu den Kohlenstoffatomen C1, C2 und C3 sich in einem Bereich von 2.159(2) Å bis 2.240(3) Å (**3a-Rh**) und 2.170(4) Å bis 2.209 Å (**3b-Rh**) befinden, werden für die Kohlenstoffatome C4 und C5 deutlich größere Abstände beobachtet. Die terminalen Kohlenstoffatome sind dabei mit 2.625(2) Å (**3a-Rh**) und 2.636(3) Å (**3b-Rh**) am weitesten von den Rhodiumatomen entfernt. Eine Koordination der Doppelbindungen, die durch die Kohlenstoffatome C4 und C5 definiert sind, kann somit eindeutig ausgeschlossen werden. Folglich liegen die terminalen Kohlenstoffatome C1 und C5 weiter voneinander entfernt vor (**3a/3b-Rh**: 3.049 Å/2.998 Å; **3a/3b-Ir**: 2.877 Å/2.855 Å). Die Abstände der mittleren Ebenen zu den Rhodiumatomen sind im Vergleich zu den Iridiumverbindungen mit 1.750 Å (**3a-Rh**) und 1.752 Å (**3b-Rh**) ebenfalls deutlich größer. Ausgehend von den kristallographischen Daten koordinieren die Pentadienyl-Liganden **3a** und **3b** somit erstmals im einzigartigen η^3 -U-Bindungsmodus an das Metallatom. Im Gegensatz zu den offenen Seltenerdmetall-Metalloenen des Yttriums und Lutetiums (Kapitel 3.4.3) befinden sich dabei die Allylsysteme jedoch innerhalb der Pentadienylfragmente.

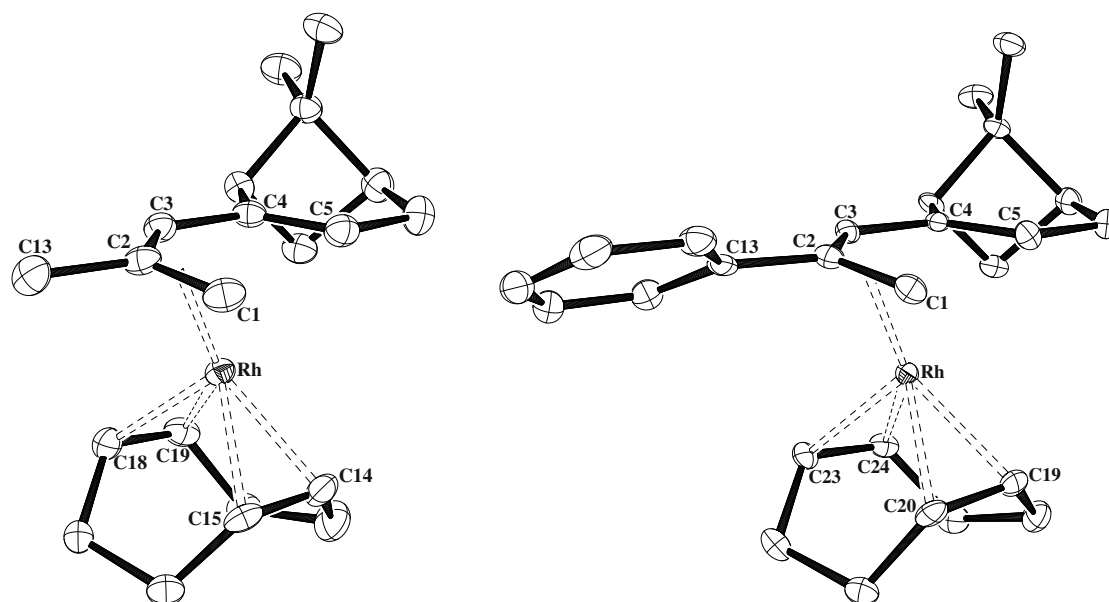


Abbildung 48. ORTEP-Darstellungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-Rh** (links) und **3b-Rh** (rechts) ohne Wasserstoffatome.

3.6.2 Reaktivität der Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe

Ausgehend von den im vorherigen Kapitel beschriebenen Iridium(I)-Komplexen sind im Anschluss verschiedene Koordinationsversuche durchgeführt worden. Hierzu sind die Verbindungen **3a/3b-Ir** mit Trimethylphosphin (PMe_3), Diwasserstoff (H_2) und auch mit dem sterisch anspruchsvollen Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin ($\text{P}(\text{Aryl})_3$) umgesetzt worden. Primäres Ziel bei den Reaktionen mit PMe_3 und H_2 ist es, einen $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -Haptizitätswechsel der Pentadienyl-Liganden zu erzwingen (Abbildung 49). Während in den Verbindungen **XIIa** und **XIIb** die Oxidationsstufe des Iridiummetalls beibehalten werden würde, läge in **XIIc** durch oxidative Addition von H_2 eine Ir(+III) Spezies vor. Bei den COD-Substitutionen durch das sterisch anspruchsvolle Phosphin soll hingegen ein Diphosphin-Pentadienyl-Komplex des Typs **XIIId** beziehungsweise ein Iridium-Monophosphin-Komplex unter simultaner Koordination des Phosphoratoms und einer Methoxygruppe erhalten werden. Die Besonderheit der Phosphin-Pentadienyl-Verbindungen ist, dass sie im Idealfall als homogene Katalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung von Olefinen eingesetzt werden könnten.

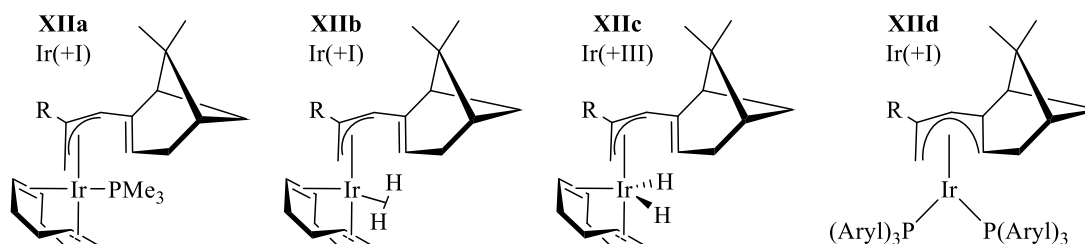


Abbildung 49. Iridium-Pentadienyl-Verbindungen.

Im Gegensatz zu den Rhodium-Diphosphin-Komplexen, auf die Mitte des 20. Jahrhunderts erstmals Knowles^[3,159] sowie Horner *et al.*^[4b] verwiesen und die durch geeignete Modifikation der Phosphinliganden (Abbildung 1: DIOP,^[7] DIPAMP,^[6,160] und BINAP^[8a,8b,161a,161b]) zu hochaktiven Hydrierkatalysatoren umgewandelt werden konnten, soll die chirale Induktion auf die Substrate hierbei durch die enantiomerenreinen Pentadienyl-Liganden erfolgen. Bisher werden zur Hydrierung funktionalisierter Olefine vornehmlich Rh(I)-Komplexe wie der Crabtree-Katalysator^[162] eingesetzt. Ein Pionier auf dem Gebiet der Ir(I)-katalysierten Hydrierung von Olefinen ist Pfaltz.^[163a-c] So konnte er beispielsweise die stereoselektive Hydrierung von unfunktionalisierten Olefinen, wie des γ -Tocotrienylacetats,^[164] einem Vorläufer des Vitamin E, und verschiedener Derivate des Farnes^[165] erstmals ermöglichen.

Bei den Umsetzungen von **3a/3b-Ir** mit den beiden Phosphinderivaten konnten sowohl unter

milden Reaktionsbedingungen als auch bei der Reaktionsdurchführung in Toluol unter Rückfluss nur die Ausgangsverbindungen isoliert werden. Bei den Hydrierungen, die standardgemäß in Hexan als Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind (1 bar H₂), finden hingegen innerhalb von *ca.* 30 s Farbwechsel der Reaktionslösungen von gelb nach orange statt. Wird die jeweilige Reaktion an diesem Punkt abgebrochen, so ist es möglich aus stark konzentrierten Hexanlösungen bei –30 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu gewinnen. Werden die Reaktionsansätze hingegen für weitere fünf Minuten unter Wasserstoffatmosphäre gerührt, erfolgt die Bildung von elementarem Iridium (Iridium-Nanopartikel). Eben diese Beobachtung wurde bereits bei den Hydrierungen von *rac*-Pinen durch **3a/3b-Ir** gemacht, die während der Masterarbeit untersucht worden sind. Analog zur Literatur erfolgte die Katalyse durch Iridium-Nanopartikel und nicht durch die homogenen Metallkomplexe.^[166] Die Molekülstrukturen sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der erhaltenen Iridiumverbindungen **3a-IrH** und **3b-IrH** sind in den Abbildungen 50 und 51 zu finden. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

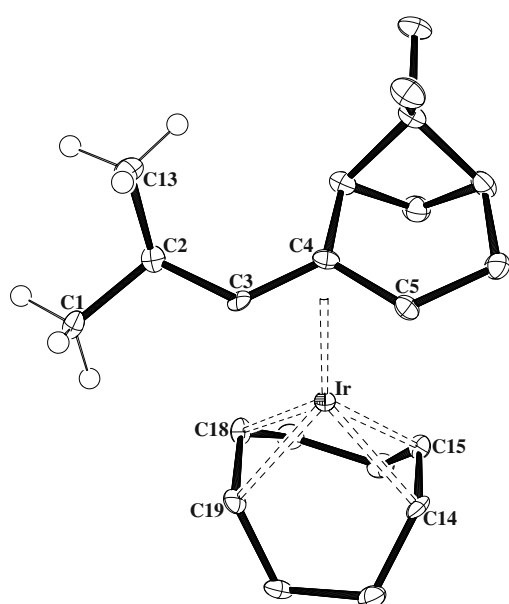


Abbildung 50. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-IrH** ohne Wasserstoffatome.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)–C(2) 1.526(6), C(2)–C(3) 1.497(5), C(3)–C(4) 1.431(5), C(4)–C(5) 1.444(6), C(2)–C(13) 1.538(6), C(3)–Ir 2.173(4), C(4)–Ir 2.227(4), C(5)–Ir 2.175(4), C(14)–Ir 2.151(4), C(15)–Ir 2.152(4), C(18)–Ir 2.140(4), C(19)–Ir 2.164(3), Pdl_{centr.}–Ir 1.917, Pdl_{pl.}–Ir 1.611.

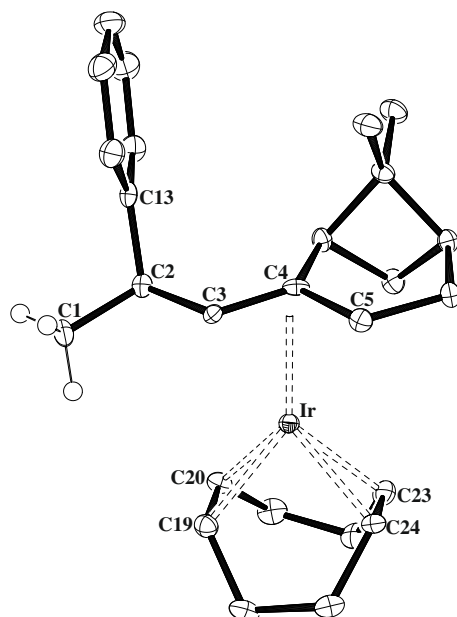


Abbildung 51. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3b-IrH** ohne Wasserstoffatome.

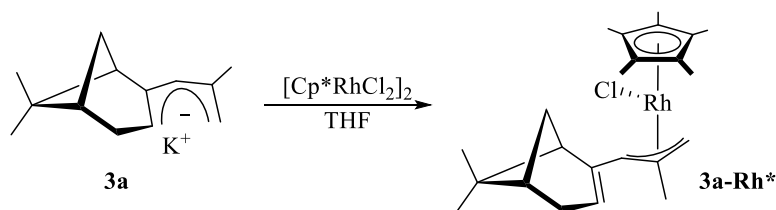
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)–C(2) 1.535(3), C(2)–C(3) 1.519(4), C(3)–C(4) 1.431(4), C(4)–C(5) 1.405(5), C(2)–C(13) 1.514(4), C(3)–Ir 2.165(3), C(4)–Ir 2.213(2), C(5)–Ir 2.149(3), C(19)–Ir 2.160(3), C(20)–Ir 2.129(2), C(23)–Ir 2.138(3), C(24)–Ir 2.140(3), Pdl_{centr.}–Ir 1.905, Pdl_{pl.}–Ir 1.582.

Neben den COD-Liganden koordinieren die beiden Pentadienyl-Liganden in allylischer Form an die Iridiumatome. Um sterische Wechselwirkungen zwischen den an der C2-Position befindlichen Substituenten und den COD-Liganden zu minimieren, zeigen die Methyl- und Phenylgruppen stets vom Ir-Atom weg. Der C13–C2–C3–C4-Torsionswinkel beträgt für **3a-IrH** 69.3 ° und für **3b-IrH** 63.5 °. Im Vergleich zu dem einzigen, vollständig charakterisierten η^3 -Allyl-Iridium-Komplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ir}(\text{COD})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$, in dem zusätzlich drei Trimethylphosphitgruppen an das Iridiumatom koordinieren,^[167] kann die Stabilisierung des Ir(I)-Zentrums in **3a/3b-IrH** ausschließlich durch die Allylfunktionen und den COD-Liganden realisiert werden. Im Gegensatz zu den Rhodiumverbindungen **3a/3b-Rh** werden die Allylsysteme durch das C3-Atom sowie durch die im Bizeklus vorliegenden Kohlenstoffatome C4 und C5 definiert. Die Ir–C Bindungslängen der koordinierenden Kohlenstoffatome liegen dabei zwischen 2.173(4) Å und 2.227(4) Å (**3a-IrH**) beziehungsweise 2.149(3) Å und 2.213(2) Å (**3b-IrH**). Die Allylebenen hingegen befinden sich, analog zu den Iridiumverbindungen **3a/b-Ir**, ca. 1.6 Å von den Rhodiumatomen entfernt. Zwischen den Kohlenstoffatomen C1 und C2 liegen jeweils Einfachbindungen vor (**3a-IrH**: 1.526(6) Å, **3b-IrH**: 1.535(3) Å). Basierend auf dieser Beobachtung hat somit die Übertragung jeweils eines H-Atoms auf die terminalen C1-Atome stattgefunden. Entgegen der Literatur^[163c,168a,168b] war die Isolierung der entsprechenden Diwasserstoff- und der Dihydrido-Komplexe (Abbildung 49, **XIIb**, **XIIc**) allerdings nicht möglich. Ausgehend von diesen hochreaktiven Spezies erfolgt demnach eine sofortige reduktive Eliminierung zu **3a-IrH** und **3b-IrH**.

3.6.3 Heteroleptische Rhodium(III)-Pentadienyl-Komplexe

Basierend auf den Ir(I)- und Rh(I)-Cyclooctadien-Pentadienyl-Komplexen (Kapitel 3.6.1) ist es aufgrund der sterischen Gegebenheiten der diastereotopen Pentadienylsysteme **3a** und **3b** beziehungsweise der elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetall-Komplexe nicht gelungen, zusätzliche Liganden an das Metallatom zu koordinieren. Im Folgenden soll dies nun anhand einer trivalenten Rhodiumspezies realisiert werden. Ausgangsmaterial hierfür ist die dimere Verbindung $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$.^[169] Diese wird mit zwei Äquivalenten des Kaliumsalzes **3a** für 12 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Schema 11). Nach anschließendem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit wenig Pentan extrahiert, das Kaliumchlorid durch Filtration separiert und die dunkelrote Lösung bei –30 °C gelagert. Innerhalb weniger Stunden kann die Verbindung **3a-Rh*** nahezu vollständig aus-

kristallisiert werden.



Schema 11. Darstellung des Rh(III)-Pentadienyl-Komplexes.

Die durch die Röntgenstrukturanalyse erhaltende Molekülstruktur befindet sich mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel in der Abbildung 52. Die Verbindung **3a-Rh*** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Da sich diese nur geringfügig in den Bindungslängen und Bindungswinkeln unterscheiden, bezieht sich die folgende Diskussion auf nur eines der beiden Moleküle (Molekül 1) in der asymmetrischen Einheit.

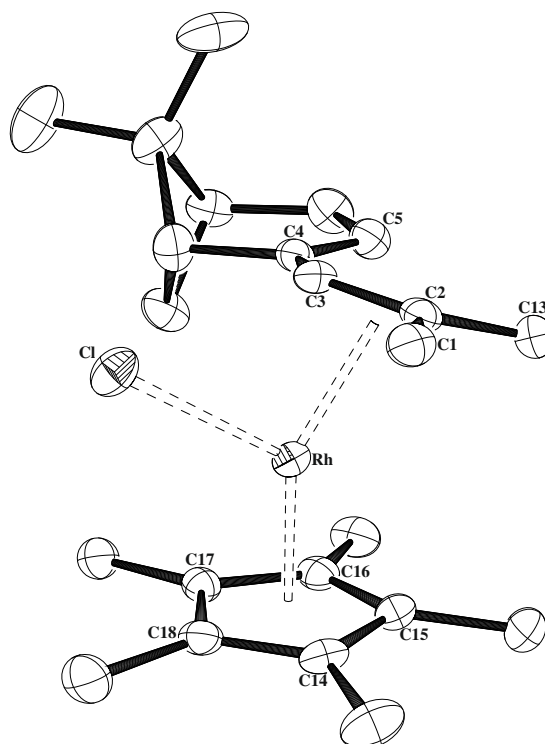


Abbildung 52. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Molekül 1) von **3a-Rh*** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–C2 1.429(3), C2–C3 1.421(3), C3–C4 1.464(3), C4–C5 1.345(3), C5...C13 3.213, C1–Rh 2.167(2), C2–Rh 2.1715(19), C3–Rh 2.2328(19), $C_{Pd}-Rh$ (av.) 2.190 ± 0.037 , $Pd_{pl}-Rh$ 1.775, C–C (Cp* av.) 1.434 ± 0.009 , C14–Rh 2.2320(18), C15–Rh 2.1928(18), C16–Rh 2.2126(18), C17–Rh 2.2079(18), C18–Rh 2.222(2), $C_{Cp^*}-Rh$ (av.) 2.213 ± 0.015 , $Cp^*_{pl}-Rh$ 1.847, Cl–Rh 2.4251(4), $Cp^*_{c}-Rh-Cl$ 121.1, $Cp^*_{c}-Rh-Pd_c$ 146.2, $Pd_c-Rh-Cl$ 92.7, α_{pl} 11.8.

Neben dem η^5 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden wird das Rhodiumatom

sowohl durch einen Chloroliganden als auch durch das Pentadienylsystem **3a** koordiniert. Analog zu den Rh(I)-Cyclooctadien-Pentadienyl-Verbindungen nimmt der Pentadienyl-Ligand erneut einen η^3 -Bindungsmodus ein. Unter Berücksichtigung der C–C Bindungslängen innerhalb der Pentadienyleinheit kann auf eine olefinische Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C4 und C5 geschlossen werden (C4–C5 1.345(3) Å), während zwischen dem mittleren Kohlenstoffatom C3 sowie dem C4-Atom eine Einfachbindung vorliegt (C3–C4 1.464(3) Å). Demnach koordiniert der Pentadienyl-Liganden **3a** im sogenannten η^3 -S-Modus an das Rhodiumatom, der erstmals bei den offenen Seltenerdmetall-Metalloenen der späten Seltenerdmetalle beobachtet werden konnte (Kapitel 3.4.3). Das η^3 -S-Allylsystem wird dabei durch Rotation um die C2–C3 Einfachbindung generiert (Abbildung 34). Der durchschnittliche Abstand zwischen dem Rhodiumatom und den Allyl-Kohlenstoffatomen beträgt 2.190 ± 0.037 Å. Trotz des unterschiedlichen Koordinationsverhaltens zu den Verbindungen **3a/b-Rh** liegen diese Abstände in einem ähnlichen Längenbereich (Rh–C (av.): 2.145 ± 0.004 Å (**3a-Rh**), 2.136 ± 0.020 Å (**3b-Rh**)). Durch den zusätzlich koordinierten Chloroliganden, der zum Rhodiumatom eine Bindungslänge von $2.4251(4)$ Å aufweist, kann anhand von **3a-Rh*** erstmals eine *pseudo* trigonal planare Koordinationssphäre um das Übergangsmetallatom realisiert werden, sofern die Zentroide des Cp*- und Allylliganden zugrunde gelegt werden (Cp*_c–Rh–Cl 121.1 °, Cp*_c–Rh–Pdl_c 146.2 °, Pdl_c–Rh–Cl 92.7 °). Die Abweichung von einer idealen trigonal planaren Anordnung wird dabei maßgeblich durch den sterisch anspruchsvollen Pentadienyl-Liganden verursacht. Um intramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Chloroliganden und der Methylgruppe C13 zu minimieren, orientieren sich diese *trans*-ständig zueinander. Der C13–Pdl_c–Rh–Cl-Torsionswinkel zwischen diesen beiden Atomen beträgt annähernd 180 °. Eine direkte geometrische Konsequenz dessen ist die Abwinklung des Allylsystems in Richtung des Cp*-Liganden (α_{pl} 11.8 °). Ähnliche Struktur motive, in denen Cp*-Rhodium(III)-Chloro-Spezies durch Allylliganden stabilisiert werden, sind in der Literatur nur sehr selten diskutiert worden.^[170a–d] Lediglich für $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^3\text{-1,3-Me}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{RhCl}]$ ^[171] und $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\{\eta^3\text{-CH}_2\text{C(Me)CHC-(Me)O}\}]$ ^[172] sind die Molekülstrukturen durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt worden. Trotz des hier eingesetzten, sterisch anspruchsvolleren Allylsystems, befindet sich dessen Ebene mit 1.775 Å in einem nahezu identischen Abstand zum Rhodiumatom wie die achiralen η^3 -1,3-Me₂C₃H₃- und η^3 -CH₂C(Me)CHC-(Me)O-Liganden (1.755 Å/1.767 Å).^[171,172] Der Abstand der Cp*-Ebene hingegen ist mit 1.847 Å geringfügig größer. Da aufgrund der allylischen Koordination die δ -Akzeptorfähigkeit des Pentadienyl-

Liganden bei weitem nicht so ausgeprägt sein kann wie im η^5 -*U*-Bindungsmodus, beläuft sich die Differenz der Ebenenabstände gerade einmal auf *ca.* 0.07 Å.

Neben der Charakterisierung von **3a-Rh*** durch Röntgenstrukturanalyse sind NMR-spektroskopische Untersuchungen in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Es können zwei Verbindungen in einem Verhältnis von 1 : 5 nebeneinander detektiert werden. Aufgrund der geringen Konzentration des Nebenproduktes sind dessen ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen teilweise nur in den zweidimensionalen NMR-Spektren zu sehen. Basierend auf dem NOESY-Experiment kann eindeutig gezeigt werden, dass beide Verbindungen eine nahezu identische räumliche Umgebung aufweisen. Einzige Ausnahme stellt die NOE-Fernkopplung zwischen den Protonen der Methylgruppe C13 und dem terminalen Kohlenstoffatom C5 dar. Während im Hauptprodukt eine deutliche Wechselwirkung zu verzeichnen ist, kann diese im Nebenprodukt nicht beobachtet werden. Die Ursache hierfür kann eine geringfügige Rotation um die C3–C4 Bindung sein, wodurch sich die genannten Kohlenstoffatome weiter voneinander entfernen. Im Vergleich zu den halboffenen Ruthenocenen **3a/b-Ru*** (Kapitel 3.5.2) wird die Resonanz für das quartäre Kohlenstoffatom des Cp*-Liganden in einem deutlich tieferen Feld, bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 97.3 \text{ ppm}$, detektiert (**3a-Ru*** $\delta = 88.8 \text{ ppm}$ ^[56], **3b-Ru*** $\delta = 89.9 \text{ ppm}$). Da es sich bei dieser Resonanz um ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $J_{\text{CRh}} = 6.42 \text{ Hz}$ handelt, kann von einer Koordination des Cp*-Liganden in Lösung ausgegangen werden. Die ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffatome des Pentadienylfragments **3b** erscheinen dagegen als Singulett bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 146.6 \text{ ppm}$ (C4) und $\delta = 118.7 \text{ ppm}$ (C5). Für die allylischen C-Atome werden ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen in Form von Dubletts (C1: $\delta = 58.9 \text{ ppm}$, $J_{\text{CRh}} = 11.24 \text{ Hz}$; C2: $\delta = 102.3 \text{ ppm}$, $J_{\text{CRh}} = 5.62 \text{ Hz}$; C3: $\delta = 76.9 \text{ ppm}$, $J_{\text{CRh}} = 6.83 \text{ Hz}$;) nachgewiesen. Basierend auf diesen Ergebnissen kann folglich, analog zu der Molekülstruktur, auf eine ausschließliche allylische η^3 -*S*-Koordination geschlossen werden, in der das C1-Atom stärker an das Rhodiumatom bindet, als die C2- und C3-Atome.

3.7 Einfluss der Oxidationsstufe des Metalls auf Pentadienyl-Komplexe

Die letzte von Ernst aufgestellte Vermutung, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden soll, lautet:

„(...) the η^5 -U ligands favor bonding to metals in low oxidation states. Thus, Hf(IV) is

spontaneously reduced to Hf(II), and even $M^{III}(\eta^5\text{-U-dienyl})$ complexes are not very common.”^[51d]

Das ausgeprägte Redoxverhalten der Pdl ist insofern von besonderem Interesse, da für das zyklische Analogon ein konträres Verhalten beobachtet wird. Die klassischen Metallocene der 4. Gruppe, bei denen es sich um 14-Elektronen-Komplexe handelt, weisen aufgrund ihres Elektronenmangels eine extreme hohe Reaktivität auf.^[173a,173b] Die Isolierung von kinetisch und thermodynamisch stabilen divalenten Spezies ist bisher nur bedingt möglich. Zudem weist diese Verbindungsklasse eine erhöhte Affinität zur Ausbildung von Stickstoff-Addukten auf.^[174a–d] Im Gegensatz zur weit verbreiteten Zr(IV)-Chemie des Cyclopentadienyl-Liganden konnten hingegen nur wenige Zirkonium(IV)-Pentadienyl-Verbindungen isoliert und vollständig charakterisiert werden.^[51e] Hierzu zählen die 2005 von Ernst *et al.* publizierten Verbindungen des Typs **XIIIa** (Abbildung 53).^[175] Anstelle eines klassischen, azyklischen Pentadienyl-Liganden, wurde hierzu ausschließlich der eckenverbrückte Ligand 6,6-Dimethylcyclohexadienyl eingesetzt, welcher aufgrund seines ähnlichen Strukturaufbaus häufig mit zur Klasse der Pentadienyl-Liganden gezählt wird.

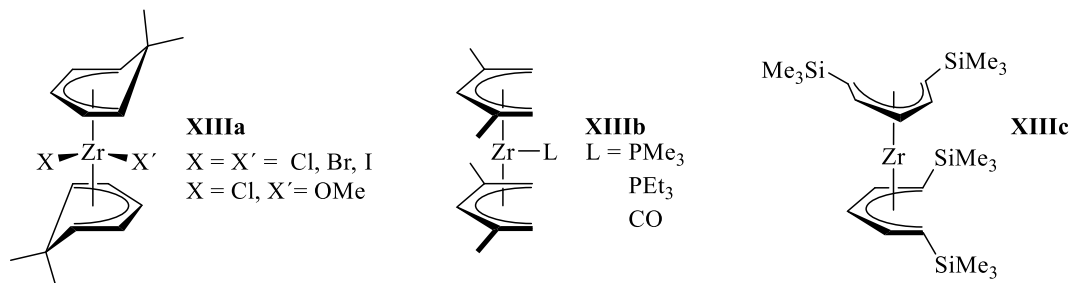


Abbildung 53. Zirkonium(IV)- und Zirkonium(II)-Pentadienyl-Komplexe.

Hervorgerufen durch die hohe δ -Azidität sowie dem hohen sterischen Anspruch der azyklischen Pentadienyl-Liganden werden vorzugsweise spontane Reduktionen zu divalenten Spezies beobachtet. Diese wiederum können größtenteils nur dann isoliert werden, wenn sie durch zusätzliche σ -Donorliganden, insbesondere durch Phosphine und CO, stabilisiert werden (**XIIIb**, Abbildung 53).^[154,176a,176b] Der Nachweis eines klassischen offenen Zirkonocens konnte lediglich unter Verwendung des Bis(trimethylsilyl)pentadienylliganden erfolgen (**XIIIc**, Abbildung 53).^[177] Hierbei wird die Koordination von Lewis-Basen durch die sterisch anspruchsvollen TMS-Gruppen verhindert wird. Trotz des ähnlichen hohen sterischen Anspruchs der unter Kapitel 3.2.1 hergestellten diastereotopen Pentadienyl-

Liganden konnten bisher jedoch keine enantiomerenreinen, offenen Zirkonocene isoliert werden. Um dennoch Informationen bzgl. der Zirkonium(IV)-Pentadienyl-Chemie zu erhalten, sind im Folgenden eine Vielzahl an Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Zirkonium, halboffene Trozircene, synthetisiert worden.

3.7.1 Halboffene Trozircene

Bereits Ende der 1950er Jahre konnte der erste Cycloheptatrienyl-Komplex synthetisiert werden.^[178] Hierbei handelt es sich um die kationische Molybdänverbindung **XIVa**, die durch drei neutrale CO-Liganden zusätzlich stabilisiert wird (Abbildung 54). Der Ladungsausgleich erfolgt durch ein Tetrafluoroboratanion. Wesentlich vorangetrieben wurde die Siebenring-Chemie jedoch erst *ca.* 30 Jahre später. In diesem Kontext sind insbesondere die zahlreichen Arbeiten von Green *et al.* hervorzuheben.^[179] Der Hauptbestandteil ihrer Forschung bestand in der Synthese von thermisch stabilen Cycloheptatrienyl-Komplexen, die vornehmlich auf den Übergangsmetallen Titan und Zirkonium basierten. Anstelle des neutralen CO-Liganden sind hierzu ausgewählte monoanionische Systeme, wie Cyclopentadienylderivate **XIVb**^[180a–f] und Indenyl-Liganden **XIVc**,^[181a,181b] eingesetzt worden (Abbildung 54). Neben diesen carbozyklischen Ligandensystemen konnten zudem kürzlich durch Tamm *et al.* allylische Trozircene^[182] und Phosphatrozircene^[183] etabliert werden. Da sich das azyklische Pentadienylanion isoelektronisch zu dem Cyclopentadienylanion verhält, war die Isolierung von Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexen des Typs **XIVd** ebenfalls möglich.^[184] Im Folgenden wird diese Verbindungsklasse als halboffene Trozircene bezeichnet. Der Trivialname leitet sich dabei aus *tropylium*, *zirconium* und *cyclopentadienyl* ab.^[185] Der Präfix „halboffen“ weist darauf hin, dass anstelle des Cyclopentadienyl-Liganden das offene Ligandensystem an das Metallatom koordiniert.

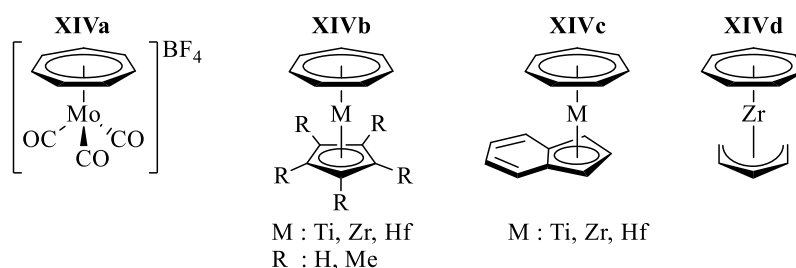
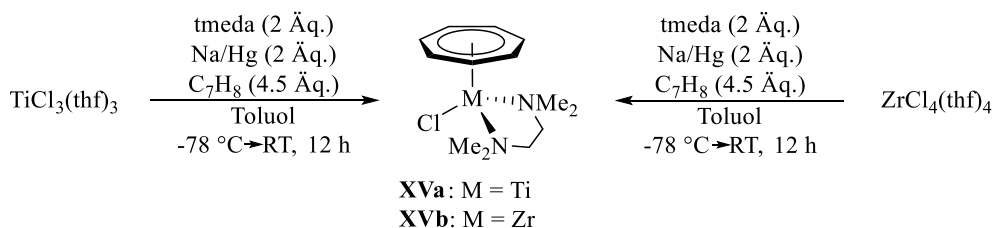


Abbildung 54. Cycloheptatrienyl-Übergangsmetall-Komplexe.

Ideales Ausgangsmaterial zur Darstellung von halboffenen Trozircenen stellt der, erstmals im

Jahre 1991 durch Green *et al.* beschriebene, Zirkoniumkomplex $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})]$ (**XVb**) dar (Schema 12).^[186a-c] Zur Synthese von **XVb** wurde jedoch auf die von Tamm *et al.* publizierte Vorschrift zurückgegriffen.^[184] Auf analoge Weise ist zudem der Titankomplex **XVa** hergestellt und erstmals durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden. In der Abbildung 55 ist die Molekülstruktur des Titankomplexes $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Ti}(\text{Cl})(\text{tmeda})]$ mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln dargestellt.



Schema 12. Synthese von $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})]$ (M = Ti, Zr).

Identisch zu der Zirkoniumverbindung **XVb** koordiniert der Cycloheptatrienyl-Ligand (CHT-Ligand) im η^7 -Bindungsmodus an das Titanatom. Der durchschnittliche Ti–C Bindungsabstand beträgt $2.267 \pm 0.015 \text{ \AA}$, während dieser sich für die analoge Zirkoniumverbindung auf $2.356 \pm 0.011 \text{ \AA}$ beläuft. Hervorgerufen wird dieser Längenunterschied von *ca.* 0.1 \AA im Wesentlichen durch die verschiedenen Ionenradien der Metalle.

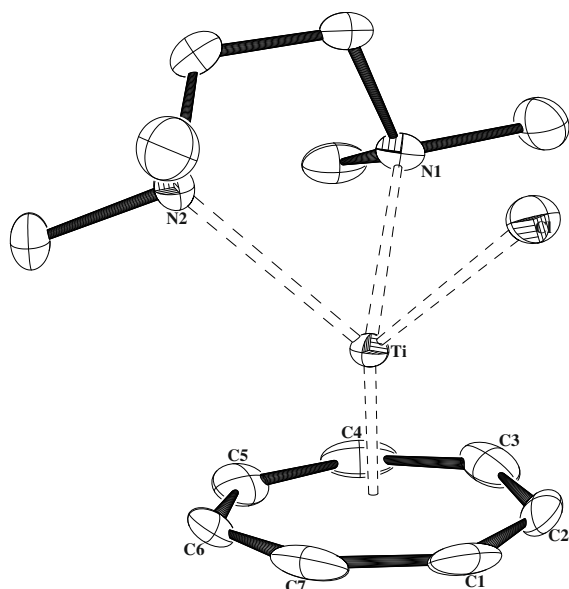


Tabelle 17. Ausgewählten Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkeln [$^\circ$] der Verbindungen **XVb**^[184,187] und **XVa**.

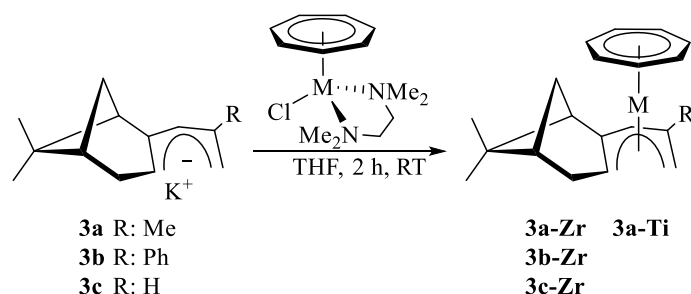
	XVa	XVb
M–C _{CHT}	2.267 ± 0.015	2.356 ± 0.011
M–N1	2.346(1)	2.477(2)
M–N2	2.450(1)	2.519(2)
M–Cl	2.4870(4)	2.5724(6)
M–CHT _{pl.}	1.583	1.700
Cl–M–N1	83.00(3)	82.61(5)
Cl–M–N2	86.74(4)	85.92(5)
N1–M–N2	74.28(5)	72.56(7)
CHT _{c.} –M–Cl	127.3	128.4
CHT _{c.} –M–N1	132.9	133.0
CHT _{c.} –M–N2	133.4	133.9

Abbildung 55. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **XIa**.

Durch die zusätzliche Koordination des Chloroliganden, der zum Titanatom eine Bindungslänge von $2.4870(4) \text{ \AA}$ aufweist, und dem tmeda-Molekül wird für die Verbindung **XVa** eine

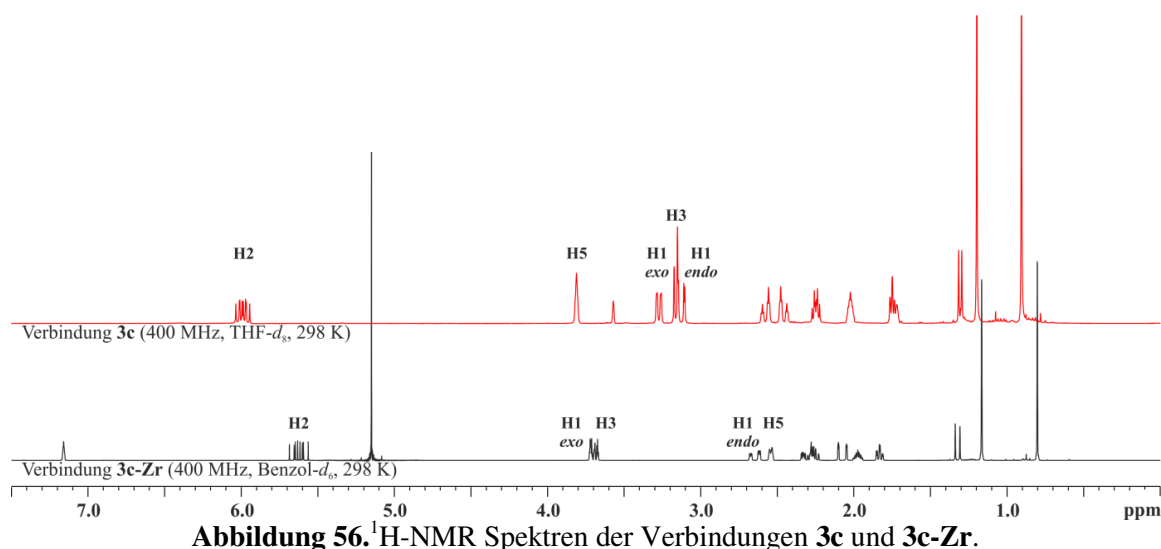
three legged piano stool Geometrie beobachtet. Die Winkel zwischen den Ti–Cl-, Ti–N1-, Ti–N2-Vektoren und dem Zentroiden des Siebenringes belaufen sich auf 127.3 °, 132.9 ° und 133.4 °. Die geringfügig größeren Winkel zu den beiden Stickstoffatomen des tmeda-Moleküls lassen sich durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Dimethylaminogruppen und dem CHT-Liganden erklären.

Zur Synthese der halboffenen, enantiomerenreinen Trozircene werden die Kaliumsalze **3a-c** mit einem Äquivalent an $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})]$ in THF für 2 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Schema 13). Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Rückstände mit Pentan extrahiert und das Kaliumchlorid durch Filtration separiert. Bei –30 °C krisallisieren die halboffenen Trozircene **3a-Zr**, **3b-Zr** und **3c-Zr** in moderaten bis guten Ausbeuten aus. Auf analoge Weise ist das halboffene Trozircen **3a-Ti** hergestellt worden. Da es sich um äußerst luftempfindlichen Verbindungen handelt, erfolgt die Aufbewahrung unter Stickstoffatmosphäre. Sie weisen eine gute Löslichkeit in THF und unpolaren Lösungsmitteln (Pentan, Hexan) auf. Zudem besitzt die Verbindung **3a-Zr** eine hohe thermische Stabilität mit einem Schmelzpunkt von 174.5–175.5 °C. Eine Vakuumsublimation ist bei 135 °C (0.1 mbar) möglich.^[69] Ein ähnliches thermisches Verhalten konnte bereits für die achiralen halboffenen Trozircenen nachgewiesen werden.^[184]



Schema 13. Synthese der halboffenen Trozircene.

Sämtliche halboffene Trozircene, bei denen es sich um 16VE-Komplexe handelt, weisen ein diamagnetisches Verhalten auf. Mit Ausnahme des halboffenen Trozircens ist somit eine vollständige Charakterisierung mittels ein- und zweidimensionaler NMR Spektroskopie durchgeführt worden. Basierend auf den NOESY-Experimenten kann jeweils die *U*-Konformation der Pentadienide nachgewiesen werden. Ausgewählte ¹H-NMR Resonanzen der Zirkoniumverbindungen sind in der Tabelle 18 aufgelistet. Repräsentativ für die halboffenen Trozircene ist zudem das ¹H-NMR Spektrum von **3c-Zr** in der Abbildung 56 dargestellt.



Im Vergleich zum Kalium-Pentadienid **3c** sind für das halboffene Trozircen **3c-Zr** signifikante Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der jeweiligen ^1H -NMR Resonanzen zu beobachten. Besonders hervorzuheben sind die der olefinischen Protonen des Pentadienyl-Liganden. Während für die ^1H -NMR Resonanzen der an der C1- (*endozyklisches* Proton), C2- und C5-Position befindlichen Protonen Hochfeldverschiebungen von maximal 1.32 ppm vorliegen (H5: $\delta = 2.54$ ppm (**3c-Zr**), $\delta = 3.86$ – 3.79 ppm (**3c**)), können für das *exozyklische* Proton an C1 und dem mittleren Proton an C3 Tieffeldverschiebungen von mind. 0.46 ppm beobachtet werden (H1-*exo*: $\delta = 3.73$ – 3.66 ppm (**3c-Zr**), $\delta = 3.28$ ppm (**3c**)).

Tabelle 18. ^1H -NMR-spektroskopische Details für die halboffenen Trozircene **3a**-, **3b**-, **3c-Zr** in Benzol- d_6 bei 298 K [ppm].

	3a-Zr	3b-Zr	3c-Zr
H1-<i>exo</i>	3.81(s)	4.35–4.31 (m)	3.73–3.66 (m)
H1-<i>endo</i>	1.87–1.82 (m)	1.88 (d) $J = 1.77$ Hz	2.64 (dd) $J = 16.47$ Hz $J = 3.03$ Hz
H2	–	–	5.62 (ddd) $J = 16.09$ Hz $J = 11.55$ Hz $J = 9.28$ Hz
H3	3.84 (m)	4.42 (d) $J = 2.78$ Hz	3.73–3.66 (m)
H5	2.78 (d) $J = 4.90$ Hz	2.95 (d) $J = 4.29$ Hz	2.54 (d) $J = 4.92$ Hz
CHT	5.16 (s)	5.09 (s)	5.15 (s)

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen der Pentadienyl-Kohlenstoffatome C1 bis C5 sind in der

Tabelle 19 aufgeführt und denen der Kalium-Pentadienide **3a-c** gegenübergestellt. Um die jeweiligen Hochfeld- und Tieffeldverschiebungen der olefinischen Kohlenstoffatome nachvollziehen zu können, ist es hilfreich sich zunächst einmal die Bindungssituation in den halboffenen Trozircenen zu vergegenwärtigen (Abbildung 57). Theoretische Berechnungen zeigten, dass die Bindung der Pentadienyleinheit an das Zirkoniumatom im Wesentlichen durch die HOMO und HOMO-1 Orbitale sowie den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Metalls geprägt ist.^[184]



Abbildung 57. Bindungssituation in den halboffenen Trozircenen.

Wird Elektronendichte aus dem HOMO der Pentadienyleinheit (Abbildung 57) in das (η^7 -C₇H₇)Zr-Fragment übertragen, resultiert hieraus eine verstärkte Entschirmung des äußeren Feldes und somit eine Tieffeldverschiebung für die Resonanzen an den C1-, C3- und C5-Positionen. Da sich in den Molekülstrukturen das mittlere Kohlenstoffatom zudem stets dichter am Metallatom befindet als die terminalen, wird der Effekt der Tieffeldverschiebung an dem C3-Atom verstärkt. Für das Ligandensystem **3a** wird eine Differenz der chemischen Verschiebungen von 11.1 ppm beobachtet (C3: δ = 93.6 ppm (**3a-Zr**), δ = 82.5 ppm (**3a**)), während sich diese für **3b** auf 7.3 ppm und für **3c** auf 11.5 ppm beläuft (Tabelle 19).

Tabelle 19. ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Details für die Kaliumsalze **3a-c** in THF-*d*₈ und den halboffenen Trozircenen **3a-**, **3b-**, **3c-Zr** in Benzol-*d*₆ bei 298 K [ppm].

	3a	3a-Zr	3b	3b-Zr	3c	3c-Zr
C1	75.7	78.0	75.1	74.3	75.2	76.8
C2	143.0	129.9	148.7	132.7	135.9	113.8
C3	82.5	93.6	86.2	93.5	80.4	91.9
C4	149.4	144.4	149.5	143.7	150.2	145.1
C5	84.1	86.0	82.9	86.8	86.9	86.5
CHT	–	82.8	–	83.5	–	82.3

Auf die Resonanzen der Kohlenstoffatome C2 und C4 hat diese π -Wechselwirkung (PdI→Zr) jedoch keinen Einfluss. Die Hochfeldverschiebung dieser ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen resultiert primär aus der HOMO-1-Wechselwirkung (Abbildung 57), die eine Schwächung der

Doppelbindungen innerhalb des Pentadienylfragments induziert. Da die Doppelbindungen zwischen den C4 und C5 Kohlenstoffatomen jedoch eine zusätzliche Stabilisierung durch den Bizyklus erfahren, werden für die Kohlenstoffatome C4 geringe Hochfeldverschiebungen beobachtet. Die Differenz beträgt für **3a/3a-Zr** 5.0 ppm, für **3b/3b-Zr** 5.8 ppm und für **3c/3c-Zr** 5.1 ppm, während sich die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen der C2-Atom zwischen 13.1 ppm und 22.1 ppm unterscheiden. Den stärksten Einfluss hat die HOMO-1-Wechselwirkung dabei auf das Kohlenstoffatom C2 in **3c-Zr**, da dieses weder durch eine zusätzliche Alkylgruppe (**3a-Zr**) noch durch einen Arylrest (**3b-Zr**) stabilisiert wird.

Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung sind für sämtliche Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexe Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden. Die Einkristalle sind dabei jeweils aus konzentrierten Pentanlösungen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ isolierbar. Die ORTEP-Darstellung des halboffenen Trozircens **3a-Ti** befindet sich in der Abbildung 58, während die der halboffenen Trozircene **3b-Zr** und **3c-Zr** in der Abbildung 59 dargestellt sind. Die Molekülstruktur von **3a-Zr** kann aus dem von Walter *et al.* publizieren Artikel entnommen werden.^[69] Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aller Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexe sind in der Tabelle 20 zusammengefasst. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **3a-Zr**,^[69] **3b/c-Zr** und **3a-Ti** belegen, dass der Cycloheptatrienyl-Ligand im η^7 -Bindungsmodus an das Zirkonium- beziehungsweise Titanatom koordiniert, während die Pdl von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bizyklus im η^5 -U-Modus binden.

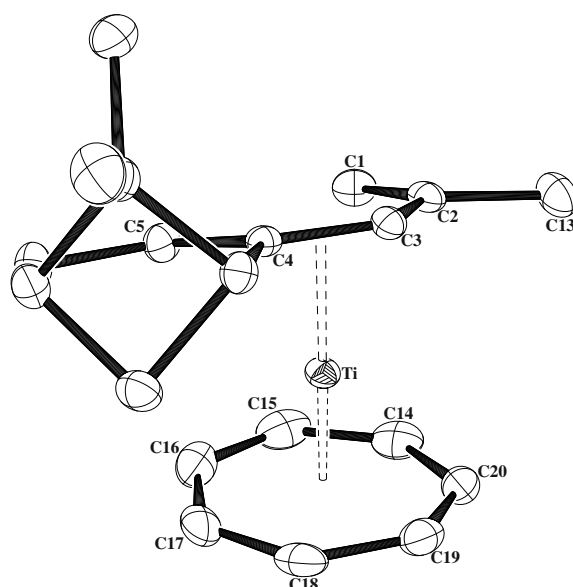


Abbildung 58. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-Ti**.

Die koordinierenden Kohlenstoffatome der Pentadienyl-Liganden sowie die des Siebenringes

befinden sich nahezu in einer Ebene. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Bizyklus ist eine parallele Anordnung der beiden Ligandenebenen allerdings nur bedingt möglich. Der Kippwinkel $\alpha_{pl.}$ für die Zirkoniumverbindungen beträgt im Durchschnitt 22° , während sich dieser in dem Titankomplex **3a-Ti** auf 13° beläuft. Der Unterschied von 9° kann auf die jeweiligen Ionenradien zurückgeführt werden ($Zr(+4) = 0.72 \text{ \AA}$ (KZ = 6); $Ti(+4) = 0.605 \text{ \AA}$ (KZ = 6)). Aufgrund des kleineren Ionenradius des Titans müssen die beiden π -Liganden dichter an das Metallatom heranrücken, um optimale Überlappungen zwischen den an den Bindungen beteiligten Orbitalen zu erhalten. Während in der Verbindung **3a-Zr** die Abstände zwischen dem Zirkoniumatom und den Zentroiden 2.05 \AA (Pdl_c-Zr) beziehungsweise 1.69 \AA (CHT_c-Zr) betragen, werden für die analoge Titanverbindung Abstände von 1.88 \AA und 1.53 \AA beobachtet. Je geringer jedoch die Abstände zum Metallatom sind, desto wahrscheinlicher sind sterische Wechselwirkungen zwischen beiden Liganden. Um diese zu minimieren, verringert sich die oben genannte Abwinklung der Ligandenebenen zueinander. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen innerhalb des Siebenringes sind nahezu identisch. Die durchschnittliche Bindungslänge beläuft sich auf *ca.* 1.420 \AA , sodass von einer vollständigen Delokalisierung der konjugierten Doppelbindungen ausgegangen werden kann.

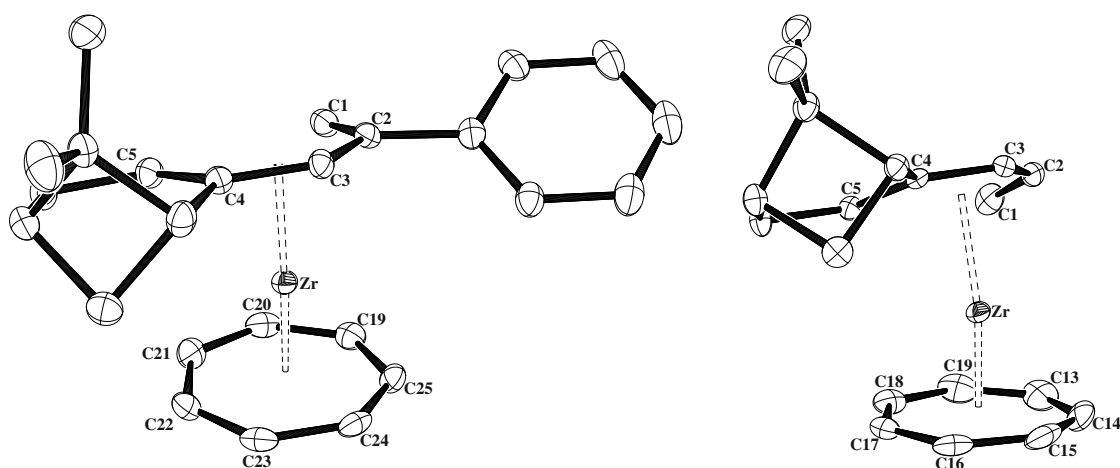


Abbildung 59. ORTEP-Darstellungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3b-Zr** (links) und **3c-Zr** (rechts).

In den Pentadienyleinheiten können diese hingegen, analog zu den Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetall-Komplexen, in zwei Gruppen untergliedert werden. Dabei sind die Abstände der terminalen C–C Bindungen (C1–C2 und C4–C5) signifikant kürzer als die inneren (Tabelle 20). Eben diese Eigenschaft trifft auch für die von Ernst *et al.* publizierten halboffenen Trozircene zu.^[184] Die Bindungsabstände zwischen dem Zirkoniumatom und den Kohlenstoffatomen der Siebenringe liegen ebenfalls in einem ähnlichen Längenbereich. Der

durchschnittliche Abstand beträgt hierbei *ca.* 2.352 Å. Die Abstände zu den Pentadienyl-Kohlenstoffatomen sind dagegen bis zu 0.2 Å länger. Der kürzeste Zr–C Abstand wird stets für das mittlere Kohlenstoffatome C3 verzeichnet (2.4291(10) Å (**3a-Zr**), 2.455(2) Å/2.443 Å (**3b-Zr**), 2.420(2) Å (**3c-Zr**)). Die gleiche Beobachtung konnte bereits für das klassische Trozircen $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ gemacht werden.^[188] Während sich hierbei der durchschnittliche Zr–C_{CHT} Bindungsabstand auf 2.335(2) Å beläuft, liegen die Kohlenstoffatome des Cp-Liganden 2.500(2) Å vom Zirkoniumatom entfernt. Da in den offenen und klassischen Übergangsmetall-Metalloenen nahezu identische M–C Bindungslängen vorliegen,^[69,137] muss demnach die Oxidationsstufe des Metallatoms in den Cycloheptatrienyl-Komplexen einen entscheidenden Einfluss auf diese einzigartige Bindungssituation besitzen. Unter Berücksichtigung der Hückelregel für Aromatizität ($4n + 2 \pi$ -Elektronen) kann der CHT-Ligand zum einen als Tropylium-Kation ($n = 1$) zum anderen als Cycloheptatrienyl-Trianion ($n = 2$) aufgefasst werden.

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der halboffenen Trozircene **3a-Zr**, **3b-Zr**, **3c-Zr** und des halboffenen Trozircens **3a-Ti**.

	3a-Zr	3b-Zr^a	3c-Zr	3a-Ti
C1–C2	1.3834(15)	1.395(4), 1.389(4)	1.378(3)	1.3866(18)
C2–C3	1.4260(15)	1.428(4), 1.426(4)	1.421(2)	1.4234(18)
C3–C4	1.4368(14)	1.439(3), 1.441(3)	1.432(2)	1.4324(17)
C4–C5	1.3887(14)	1.383(4), 1.377(4)	1.386(2)	1.3869(17)
C1...C5	3.15	3.13, 3.10	3.12	3.07
M–C1	2.5594(11)	2.557(3), 2.569(3)	2.586(2)	2.4466(13)
M–C2	2.5131(10)	2.510(2), 2.504(2)	2.476(2)	2.3451(13)
M–C3	2.4291(10)	2.455(2), 2.443(2)	2.420(2)	2.2787(13)
M–C4	2.5513(10)	2.563(3), 2.533(2)	2.547(1)	2.4048(11)
M–C5	2.6464(11)	2.670(3), 2.589(3)	2.630(2)	2.5237(13)
M–C(<i>av.</i> Pdl)	2.548±0.083	2.551±0.079	2.532±0.084	2.400±0.094
		2.528±0.058		
M–C(<i>av.</i> CHT)	2.353±0.014	2.352±0.014	2.352±0.019	2.233±0.013
		2.354±0.022		
M–Pdl _{pl.}	2.02	2.02, 1.99	2.01	1.85
M–Pdl _{c.}	2.05	2.05, 2.03	2.04	1.88
M–CHT _{pl.}	1.69	1.69, 1.69	1.69	1.53
M–CHT _{c.}	1.69	1.69, 1.69	1.69	1.53
Pdl _{pl.} –Ph _{pl.}	-	41, 37	-	-
$\alpha_{pl.}$	22	13, 28	24	13

^a Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Demnach kann sich die formale Oxidationsstufe des Zirkoniums auf 0 beziehungsweise auch

auf +4 belaufen. Um diese beiden Erklärungsansätze zu verstehen, empfiehlt es sich das qualitative MO-Diagramm des Trozircens $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ näher zu betrachten. Der Übersicht halber sollen hierbei jedoch nur die Wechselwirkungen zwischen den p_π -Orbitalen der Liganden mit e-Symmetrie und den Metall-d-Orbitalen berücksichtigt werden.

Durch die Einführung des Metalls in die Ligandensphäre wird die Entartung der Metall-d-Orbitale aufgehoben.^[189] Sie lassen sich nun in die nichtbindenden $1a_1$ -, die stark anti-bindenden $3e_1$ - sowie die bindenden $1e_2$ -Orbitalen unterteilen. Letztgenannte Orbitale besitzen dabei die Fähigkeit zur Ausbildung ausgeprägter M–C Rückbindungen. Demzufolge sind diese für die jeweiligen Bindungslängen zwischen dem Metall und den Ligand-Kohlenstoffatomen von entscheidender Bedeutung. Unter der Annahme, dass der Siebenring als Tropyliumkation vorliegt, kann von dem qualitativen MO-Diagramm in der Abbildung 60 ausgegangen werden. Hierbei liegen die relativen Energien der Metall-d-Orbitale energetisch höher als die der e_1 -Orbitale beider Liganden, jedoch niedriger als die der e_2 -Orbitale. Da es sich beim dem Trozircen um einen 16-Elektronen-Komplex handelt, sind maximal die $1e_2$ -Orbitale durch vier Elektronen besetzt.

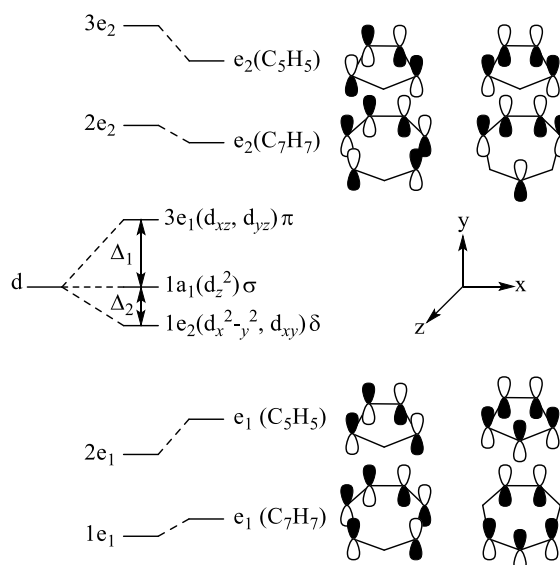


Abbildung 60. Qualitatives MO-Diagramm für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (Punktgruppe $2_{\infty v}$), Tropyliumkation.

Die $1e_2$ -Orbitale stellen folglich die *highest occupied molecular orbitals* (HOMOs) dar. Bei den $1a_1$ -Orbitalen handelt es sich demzufolge um die *lowest unoccupied molecular orbitals* (LUMOs). Da laut dem Frost Musulin Diagramm^[153] die e-Orbitale mit zunehmender Ringgröße eine Stabilisierung erfahren, liegen die e_1 und e_2 -Orbitale des Siebenringes energetisch

niedriger als die des Cyclopentadienylanions.^[190] Somit sind die e_2 -Wechselwirkungen der Metall-d-Orbitale mit den Ligandorbitalen im Wesentlichen durch den Siebenring geprägt. Da die e_2 -Orbitale jedoch einen maßgeblichen Metallbeitrag enthalten, kann nur von einer schwachen Metall-Ligand-Rückbindung ausgegangen werden.

Alternativ zu dieser Betrachtungsweise wurde von Tamm *et al.* das qualitative MO-Diagramm vorgeschlagen, in dem der Siebenring als Cycloheptatrienyltrianion vorliegt (Abbildung 61).^[185] Hierbei erfahren die e_2 -Orbitale des Siebenringes eine Stabilisierung und liegen damit energetisch niedriger als die Metall-d-Orbitale. Im Gegensatz zum oben beschriebenen $C_7H_7^+$ -Formalismus enthalten die e_2 -Orbitale somit einen maßgeblichen Ligandenbeitrag. Folglich ist die Ausbildung einer starken L-M- δ -Rückbindung möglich und die deutlich kürzeren M-C-Abstände erklärbar. Untermauert wurde diese Beobachtung durch theoretische Berechnungen und photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an $[(\eta^7-C_7H_7)M(\eta^5-C_5H_5)]$ -Verbindungen.^[189,191a-d]

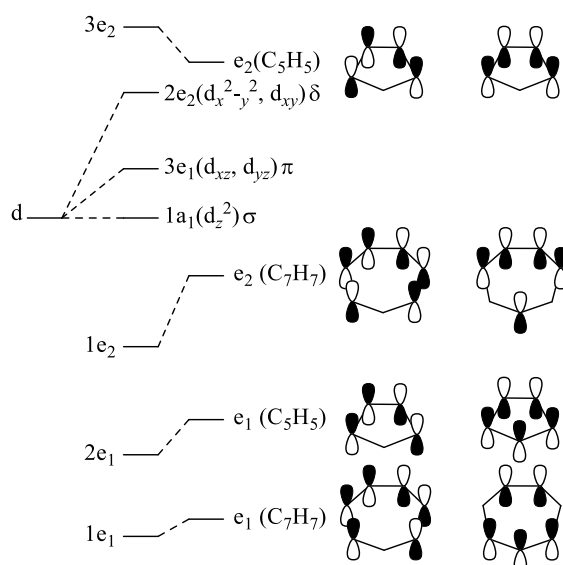


Abbildung 61. Qualitatives MO-Diagramm für $[(\eta^5-C_5H_5)Zr(\eta^7-C_7H_7)]$ (Punktgruppe $2_{\infty v}$), Cycloheptatrienyltrianion.

Ausgehend davon, dass der Cycloheptatrienyl-Ligand in den hier dargestellten halboffenen Tozircenen **3a-Zr**, **3b-Zr**, **3c-Zr** und dem halboffenen Trotircen **3a-Ti** als Trianion vorliegt, müssen die Zirkonium- und Titanatome folglich in der formalen Oxidationsstufe +4 vorliegen. Demnach handelt es sich hierbei um d^0 -Systeme. Die Ausbildung einer ausgeprägten δ -Rückbindung, die in den offenen Metallocenen beobachtet werden kann,^[69] ist demnach nicht möglich. Somit lassen sich die in den Molekülstrukturen vorzufindenden Bindungsverhältnisse plausibel erklären.

3.7.2 Halboffene Trozircen-Addukte

Neben den klassischen Trozircenen und Trohafcenen konnten in den letzten zehn Jahren ebenfalls zahlreiche Zwei-Elektronen-Donorliganden wie Carbene, Isonitrile und Phosphine zusätzlich an das Metallatom koordiniert werden.^[192a,192b] Analog dazu sind durch Tamm und Ernst *et al.* die ersten halboffenen Trozircen-Addukte **XVI** publiziert worden, die allesamt auf dem Pentadienyl-Liganden 2,4-Me₂C₅H₅ basierten (Abbildung 62).^[184,193]

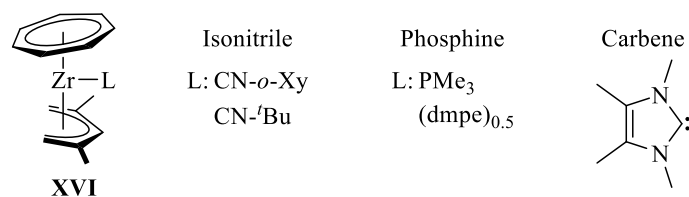
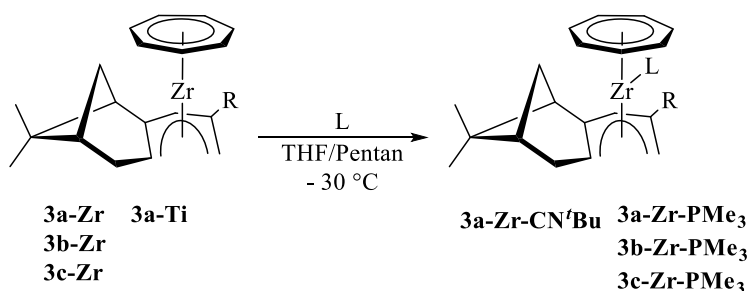


Abbildung 62. Halboffene Trozircen-Addukte.

Zur Synthese der enantiomerenreinen, halboffenen Trozircen-Addukte wird von den in Kapitel 3.7.1 hergestellten halboffenen Trozircenen ausgegangen. Die Verbindungen **3a-Zr**, **3b-Zr** und **3c-Zr** werden hierzu jeweils in Pentan gelöst und mit einem Überschuss an Trimethylphosphin beziehungsweise *tert*-Butylisonitril versetzt (Schema 14). Da die offenen Trozircen-Addukte eine geringe Löslichkeit im unpolaren Lösungsmittel aufweisen als die offenen Trozircene, fallen sie als orangefarbene Feststoffe in moderaten bis guten Ausbeuten aus. Um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, werden wenige Tropfen an THF zu den Pentansuspensionen gegeben. Die Kristallisationsansätze werden unter Stickstoffatmosphäre bei -30 °C gelagert.



Schema 14. Synthese der halboffenen Trozircen-Addukte.

Die ORTEP-Darstellung des Isonitril-Adduktes **3a-Zr-CN^tBu** befindet sich in der Abbildung 64, während die Molekülstrukturen der PMe₃-Addukte in der Abbildung 65 vorzufinden sind. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 21 zusammengefasst.

Ausgehend von der Molekülstruktur des Isonitril-Adduktes wird ersichtlich, dass die CN^tBu -Gruppe an das Zirkoniumatom koordiniert und dabei eine nahezu lineare Geometrie aufweist. Der $\text{Zr}-\text{C}-\text{N}^t\text{Bu}$ Winkel liegt bei $175.24(15)^\circ$, der $\text{C}-\text{N}^t\text{Bu}$ Winkel bei $178.46(18)^\circ$.

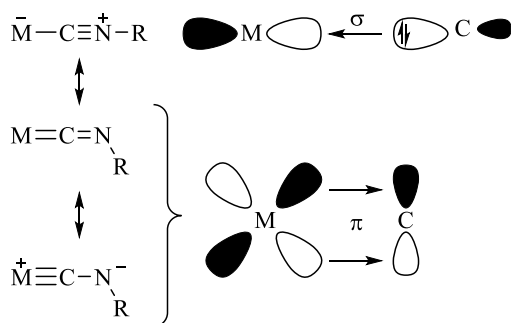


Abbildung 63. Donor/Akzeptor-Synergismus in Isonitrilkomplexen.

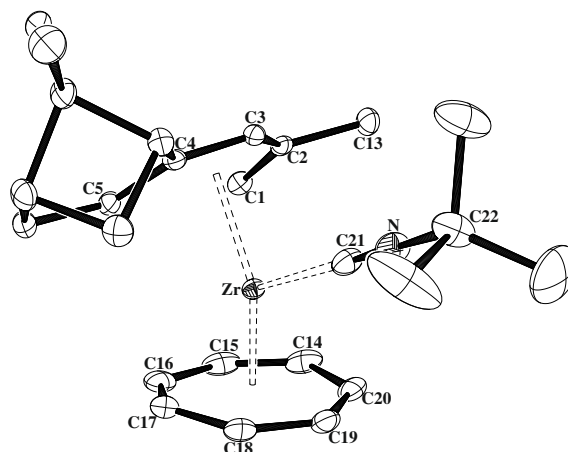


Abbildung 64. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-Zr-CN^tBu**.

Für die $\text{C}(21)-\text{N}$ und $\text{C}(22)-\text{N}$ Bindungslängen können zudem signifikante Unterschiede verzeichnet werden. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom $\text{C}21$ und dem Stickstoffatom beträgt $1.1526(19) \text{ \AA}$, während die $\text{C}(22)-\text{N}$ Bindung 0.3 \AA länger ist. Beide Bindungslängen sind charakteristisch für CN-Dreifach- beziehungsweise CN-Einfachbindungen.^[194] Basierend auf der Molekülstruktur kann somit davon ausgegangen werden, dass der Isonitril-Ligand als nahezu ausschließlicher σ -Donor fungiert (Abbildung 63). Analoge Beobachtungen wurden bereits bei den Trozircen-Isonitril-Addukten $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Zr}(\eta^7\text{-CHT})(\text{CN}^t\text{Bu})]$ ^[188] und $[(\eta^5\text{-Pdl})\text{Zr}(\eta^7\text{-CHT})(\text{CN-}o\text{-Xyl})]$ ($\text{Pdl} = 2,4\text{-C}_7\text{H}_{11}$ und $6,6\text{-dmch}$)^[184] gemacht.

Eine empfindlichere Methode zur Untersuchung der Oxidationsstufe des Metalls stellt die IR Spektroskopie dar. Hierbei gilt: Je stärker die $\text{M}-\text{L}-\pi$ -Rückbindung ist, desto kürzer sind die $\text{M}-\text{C}$ -Bindungen und desto länger sind die $\text{C}-\text{N}$ Bindungen (Abbildung 63). Die Wellenzahl der CN-Streckschwingung nimmt folglich mit zunehmender π -Rückbindung ab. Da die π -Bindungen im Wesentlichen in Komplexen vorliegen, in denen das Metall eine niedrige Oxidationsstufe einnimmt, sollte basierend auf der Molekülstruktur Entgegengesetztes beobachtet werden. Tatsächlich kann für die Verbindung **3a-Zr-CN^tBu** eine CN-Streckschwingung von $\tilde{\nu} = 2138 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, die der des freien Isonitrils ($\tilde{\nu} = 2132 \text{ cm}^{-1}$) ähnelt. Analog zu den von Tamm *et al.* publizierten Cycloheptatrienyl-

Komplexen $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\eta^5\text{-Pdl})(\text{CN-}^t\text{Bu})]$ (Pdl = 2,4-C₇H₁₁ und 6,6-dmch)) kann somit von einem nahezu ausschließlichen σ -Charakter der M–CN^{*t*}Bu-Bindung und somit einer hohen Oxidationsstufe des Zirkoniumatoms ausgegangen werden.^[193]

Tabelle 21. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **3a-Zr-CN^{*t*}Bu**, **3a-Zr-PMe₃**, **3b-Zr-PMe₃** und **3c-Zr-PMe₃**.

	3a-Zr-CN^{<i>t</i>}Bu	3a-Zr-PMe₃	3b-Zr-PMe₃	3c-Zr-PMe₃^a
C1–C2	1.381(2)	1.379(4)	1.387(3)	1.375(6), 1.373(6)
C2–C3	1.418(2)	1.431(4)	1.430(3)	1.425(6), 1.424(6)
C3–C4	1.428(2)	1.431(3)	1.425(3)	1.423(5), 1.422(5)
C4–C5	1.382(2)	1.380(4)	1.382(3)	1.381(6), 1.371(6)
C1...C5	3.15	3.14	3.16	3.16, 3.15
Zr–C1	2.6165(16)	2.598(2)	2.604(2)	2.642(4), 2.632(4)
Zr–C2	2.5460(13)	2.558(2)	2.549(2)	2.551(3), 2.545(3)
Zr–C3	2.4807(15)	2.509(3)	2.495(3)	2.487(3), 2.486(3)
Zr–C4	2.5813(15)	2.599(2)	2.596(2)	2.619(4), 2.618(4)
Zr–C5	2.687(1)	2.663(3)	2.654(2)	2.717(4), 2.702(4)
Zr–C(av.Pdl)	2.582±0.077	2.585±0.057	2.580±0.060	2.603±0.088 2.597±0.083
Zr–C(av.CHT)	2.403±0.027	2.409±0.019	2.407±0.021	2.406±0.021 2.410±0.022
Zr–P	–	2.851(7)	2.8556(6)	2.8360(9) 2.8355(9)
Pdl _{pl} –Zr	2.06	2.05	2.04	2.09, 2.08
Pdl _c –Zr	2.10	2.10	2.09	2.12, 2.12
CHT _{pl} –Zr	1.77	1.77	1.78	1.77, 1.78
CHT _c –Zr	1.77	1.77	1.78	1.80, 1.78
α_{pl}	38	43	44	42, 42

^a Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Wie in dem Kapitel 3.7.1 bereits erwähnt, ist die Ausbildung einer δ -Rückbindung der Pentadienyl-Liganden nicht möglich, da das Zirkoniumatom bei einer Oxidationsstufen von +4 über eine d⁰-Konfiguration verfügt. Die halboffenen Trozircene und dessen Addukte stellen somit neben den offenen Seltenerdmetall-Metallocenen die einzigen, bis heute bekannten Pentadienyl-Komplexe dar, in denen die Bindung des Pentadienyl-Liganden primär durch π -Donor-Wechselwirkungen stabilisiert wird. Wie stark die jeweilige Donoreigenschaft der unterschiedlich substituierten Pentadienyl-Liganden tatsächlich ist, kann anhand der halboffenen Trozircen-PMe₃-Addukte hergeleitet werden. Als Maß hierfür dienen die jeweils erhaltenen ³¹P{¹H}-NMR Resonanzen. Hierbei gilt: Je stärker die Donorfähigkeit der Pentadienyl-Liganden ist, desto hochfeldverschobener sind die Phosphor-Resonanzen. Für die

halboffenen Trozircen-Phosphin Addukte werden diese Resonanzen bei $\delta = -49.4 \text{ ppm}$ (**3a-Zr-PMe₃**), -47.4 ppm (**3b-Zr-PMe₃**) und -45.3 ppm (**3c-Zr-PMe₃**) detektiert. Da für Verbindung **3a-Zr-PMe₃** die stärkste Hochfeldverschiebung beobachtet wird, kann diesem Ligandensystem somit die stärkste Donorfähigkeit zugesprochen werden. Der an der C2-Position unsubstituierte Ligand hingegen stellt den schlechtesten Donorliganden dar. Auf die Struktur- und Bindungseigenschaften der PMe₃-Addukte wird in dem Kapitel 6.2.3.1 näher eingegangen.

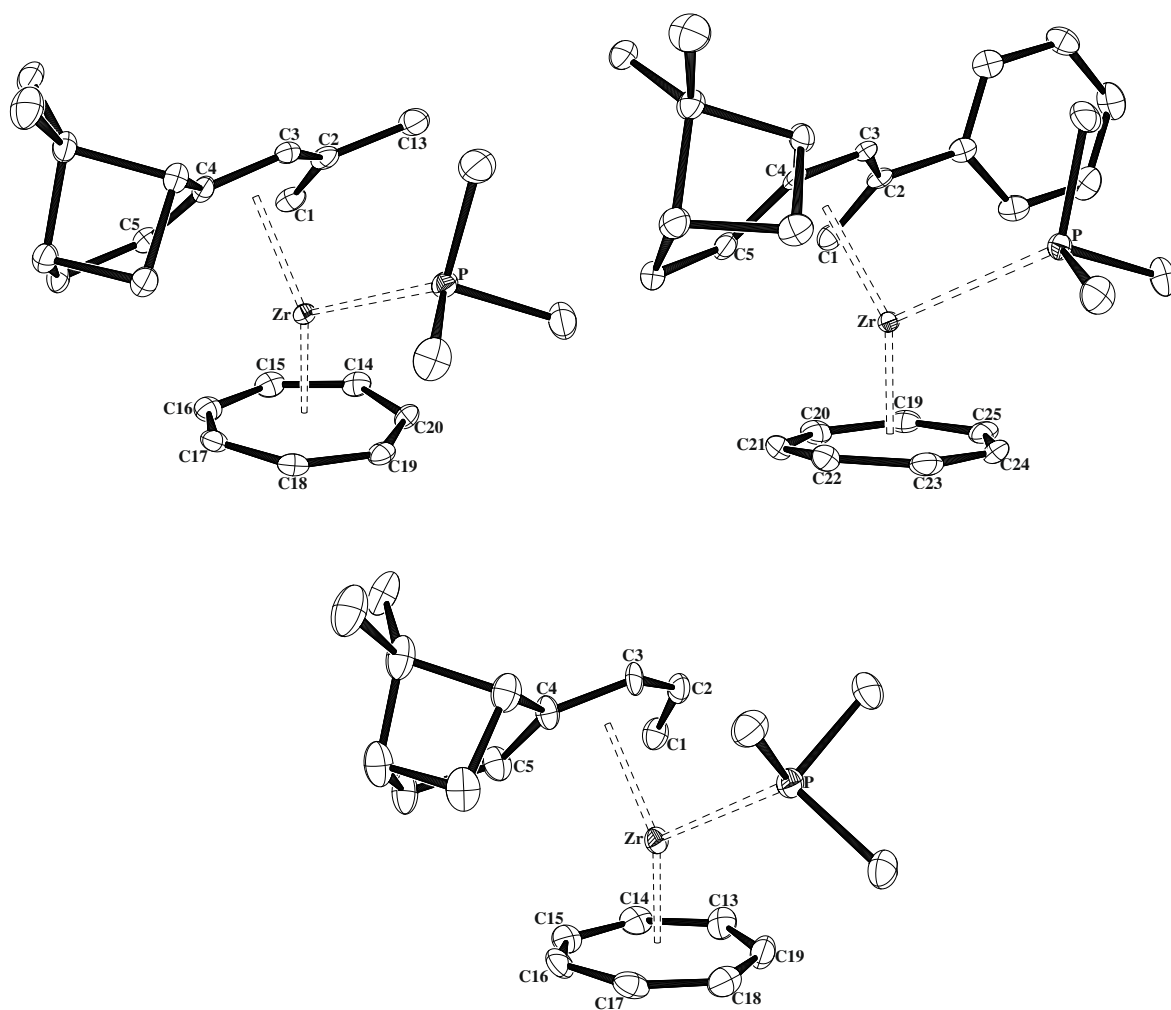


Abbildung 65. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **3a-Zr-PMe₃** (oben links), **3b-Zr-PMe₃** (oben rechts) und **3c-Zr-PMe₃** (unten).

4 Zusammenfassung und Ausblick

Diastereotopen Pentadienyl-Liganden

Das primäre Ziel im ersten Teil dieser Arbeit bestand darin, eine Ligandenbibliothek an sterisch anspruchsvollen 1,3-Pentadienen aufzubauen, die aufgrund diastereotoper Chiralität über eine C_1 -Symmetrie verfügen. Als Startmaterial wurde hierzu der in enantiomerenreiner Form vorliegende Naturstoff (–)-Myrtenal eingesetzt und durch Wittig Olefinierungen entsprechend funktionalisiert (Abbildung 66). In Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Phosphoryliden konnten die an der C2-Position unterschiedlich substituierten Pentadiene **2a-c** isoliert und durch NMR-spektroskopische Untersuchungen vollständig charakterisiert werden. Während für Verbindung **2a** ausschließlich das *s-cis*-Konformer beobachtet werden konnten, sind bei dem phenylierten 1,3-Pentadien **2b** die beiden Konfigurationsisomere *s-cis-E* und *s-cis-Z* in einem Verhältnis von 4 : 1 entstanden. Bei dem Pentadien **2c** liegen hingegen in einem Verhältnis von 2.8 : 1 die *s-cis*- und *s-trans*-Konformationsisomere vor, die identisch zum Butadien durch Rotation um die C3–C4-Einfachbindung entstehen.

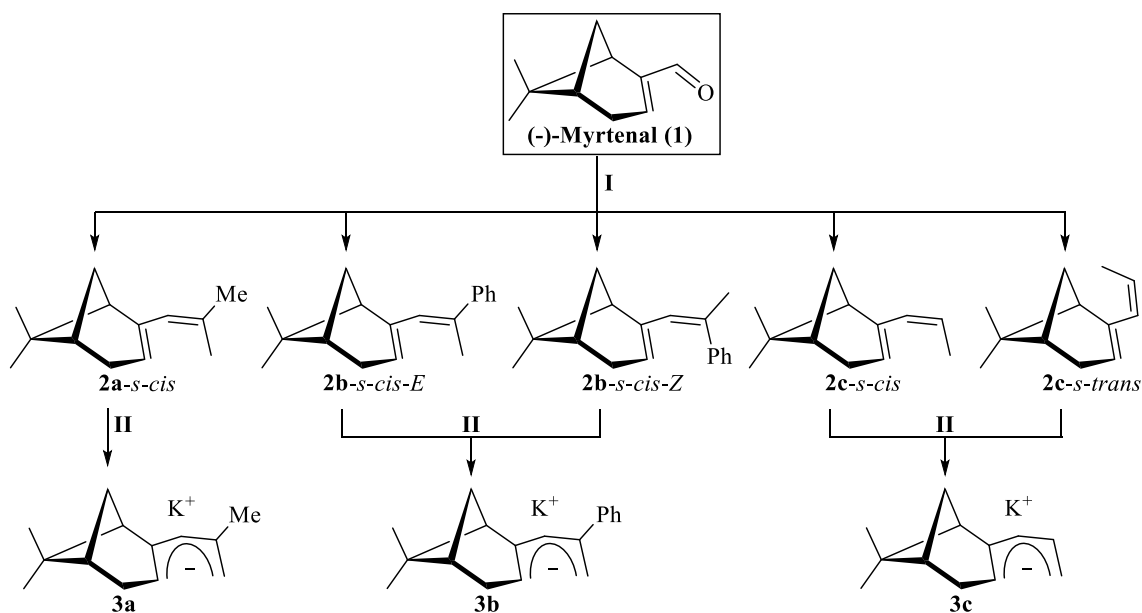


Abbildung 66. Darstellung der diastereotopen Pentadiene **2a-c** und Kalium-Pentadienide **3a-c**.
(I Wittig Reaktion, II Deprotonierung)

Ausgehend von den diastereotopen 1,3-Pentadienen sind im nächsten Schritt die Kalium-Pentadienide **3a-c** synthetisiert worden (Abbildung 66). Da die Basizität von einfachen Lithiumorganylen nicht ausreichte, um die Pentadiene **2a-c** zu deprotonieren, wurde hierzu die Schlosser-Base eingesetzt. Anstelle der üblicherweise verwendeten Kombination aus

Kalium-*tert*-butoxid und *n*-Butyllithium wurde auf das in aliphatischen Lösungsmitteln gut lösliche Kalium-*tert*-pentoxid (KO^tPe) zurückgegriffen. Somit konnte eine vollständige Abtrennung der diastereotopen Kalium-Pentadienide **3a-c** von eventuell nicht abreagierten KO^tPe gewährleistet werden. Da für die Röntgenstrukturanalyse keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, erfolgte die Charakterisierung dieser äußerst pyrophoren Kaliumsalze ausschließlich durch NMR-Spektroskopie. Aufgrund starker NOE-Fernkopplungen zwischen den endozyklischen Protonen (H_{endo}) und den olefinischen Protonen an den terminalen C5-Positionen konnte jeweils die *U*-Konformation der Kalium-Pentadienide nachgewiesen werden.

Da basierend auf den NMR-spektroskopischen Untersuchungen jedoch keinerlei Aussagen bezüglich des Koordinationsverhaltens dieser Liganden an die Kaliumkationen getroffen werden konnten, sind hierzu durch Dr. Marc D. Walter Berechnungen durchgeführt worden. Diese zeigten auf, dass die Koordination des Kaliumkations stets von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bizeklus energetisch bevorzugt ist, d. h. *anti* zur CMe₂-Gruppe. Der experimentelle Nachweis bezüglich dieses selektiven Koordinationsverhaltens konnte anschließend durch Komplexierungsreaktionen mit 18-Krone-6-Ether erbracht werden. Mit Ausnahme des Kalium-Pentadienids **3b** sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden. Im Einklang mit den DFT-Berechnungen lag in den Molekülstrukturen der beiden 18-Krone-6-Ether-Komplexen eine selektive Koordination der Pentadienyle **3a** und **3c** vor, in denen die CMe₂-Gruppen stets von dem Metall wegorientiert sind.

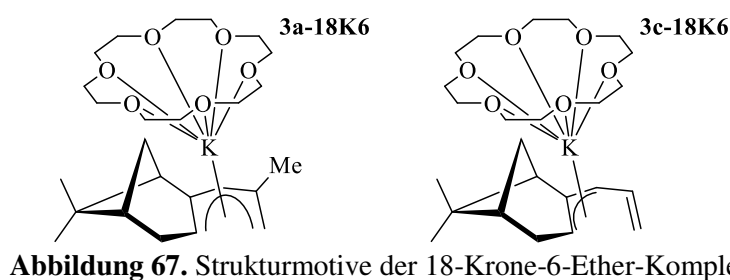


Abbildung 67. Strukturmodelle der 18-Krone-6-Ether-Komplexe.

Allerdings konnten in Abhängigkeit von dem an der C2-Position befindlichen Substituenten unterschiedliche Bindungsmodi der Pentadienyl-Liganden in den Molekülstrukturen beobachtet werden. Basierend auf den Bindungsabständen zwischen den Pentadienyl-Kohlenstoffatomen und dem Kaliumatom ließ sich für das Pentadienylsystem **3a** der η^5 -*U*-Bindungsmodus nachweisen. Beim sterisch weniger anspruchsvollen Pentadienid **3c** erfolgte

die Koordination hingegen erstmals im sogenannten η^3 -*U*-Bindungsmodus. In Lösung konnte das Allylsystem jedoch nicht beobachtet werden.

Offene Metallocene

Bereits während der Masterarbeit konnten eine Vielzahl an offene, enantiomerenreine Metallocene der Übergangsmetallreihe hergestellt werden. Hierzu wurde ausschließlich das Kalium-Pentadienid **3a** eingesetzt. Analog zu dem in Abbildung 67 schematisch dargestellten 18-Krone-6-Ether-Komplex **3a-18K6** koordiniert der Pentadienyl-Ligand auch in dieser Verbindungsklasse ausschließlich im η^5 -*U*-Bindungsmodus von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bicyklus an die Metallatome. Im Rahmen dieser Arbeit lag der primäre Fokus darauf, das Koordinationsverhalten von **3a-c** sowohl an den schweren Erdalkalimetallen als auch an den Seltenerdmetallen eingehend zu untersuchen. Dies war insofern von besonderem Interesse, da beide Metallarten über deutlich größere Ionenradien als die Übergangsmetalle verfügen.

Offene Erdalkalimetall-Metallocene

Ausgehend von den enantiomerenreinen Kalium-Pentadieniden **3a** und **3c** ist es gelungen, das offene Calciocene **3a-Ca** sowie die offenen Strontiocene **3a-Sr** und **3c-Sr** zu synthetisieren und durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren (Abbildung 68). In Abhängigkeit von dem Ionenradius des Metallatoms konnte in den Molekülstrukturen die Koordination von einem beziehungsweise zwei THF-Molekülen beobachtet werden.

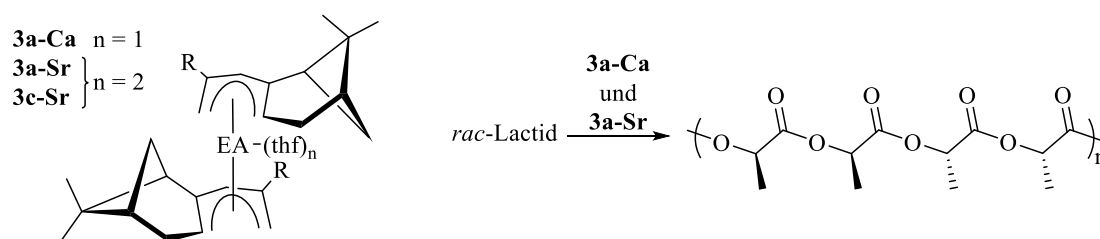


Abbildung 68. Offene Erdalkalimetall-Metallocene (links), Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid (rechts).

Identisch zu den offenen Übergangsmetall-Metallocenen erfolgt die Koordination der Pentadienyl-Liganden auch hier selektiv von einer Seite an die Metallatome. Basierend auf den Bindungsabständen zwischen den Kohlenstoffatomen der Pentadienylfragmente und den Erdalkalimetallatomen kann sowohl für **3a** als auch für **3c** der η^5 -*U*-Bindungsmodus eindeutig nachgewiesen werden. Zusätzlich zu der Koordinationschemie sind, in Kooperation mit Prof.

Guofu Zi (*Beijing Normal University*, China), für die Verbindungen **3a-Ca/Sr** erste katalytische Studien bezüglich der Ringöffnungspolymerisation von racemischen Lactid durchgeführt worden. Ausgehend von den beiden offenen, enantiomerenreinen Erdalkalimetall-Metallocenen ist es erstmals ohne Zugabe von weiteren Additiven gelungen, heterotaktisch angereichertes Polylactid herzustellen. Darüber hinaus belegten kinetische Untersuchungen, dass es sich hierbei jeweils um kontrollierte, lebende Polymerisationen handelt.

Offene Seltenerdmetall-Metallocene

Für die enantiomerenreinen, offenen Seltenerdmetall-Metallocene (Tris-Pentadienyl-Seltenerdmetall-Komplexe) **3a-SE** (SE = La, Ce, Pr, Y, Lu) und **3c-SE** (SE = La, Y) sind ebenfalls Molekülstrukturen erhalten worden. Das Koordinationsverhalten der Pentadienyl-Liganden **3a** und **3c** wird hierbei im Wesentlichen durch den Ionenradius des Metalls und die damit einhergehenden intramolekularen Wechselwirkungen beeinflusst (Abbildung 69). Während in den offenen Metallocenen des Lanthans, Cers, Praseodym und Neodyms die Pentadienyl-Liganden nahezu C_3 -symmetrisch um das Metallatom angeordnet sind und stets im η^5 -*U*-Bindungsmodus vorliegen, weisen in den Yttriumverbindungen **3a-Y** und **3c-Y** lediglich zwei Pentadienyl-Liganden den η^5 -*U*-Bindungsmodus auf, während der dritte Ligand aufgrund der sterischen Gegebenheiten eine η^5 -*U* \rightarrow η^3 -*S* Bindungsänderung erfährt. Für das kleinste Seltenerdmetall Lutetium hingegen fand eine Dimerisierung zu der chloroverbrückten Spezies **3a-Lu** (Abbildung 69) statt, in der ebenfalls der η^5 -*U* und der η^3 -*S*-Bindungsmodus nebeneinander zu beobachten ist.

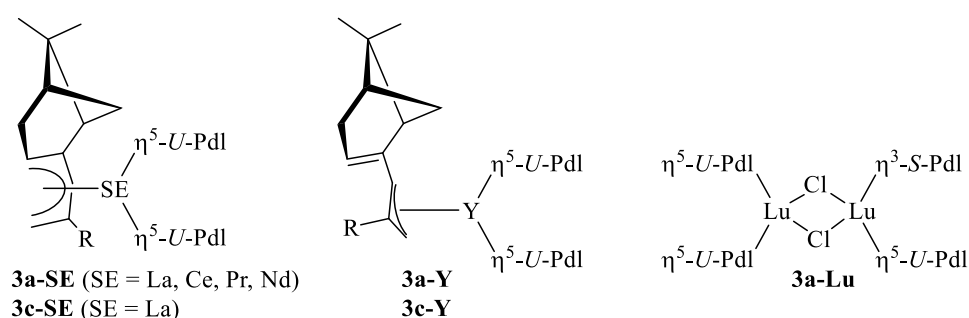


Abbildung 69. Strukturmodelle der offenen Seltenerdmetall-Metallocene, basierend auf den frühen Seltenerdmetallen (links), Yttrium (mitte) und Lutetium (rechts).

Neben den Röntgenstrukturanalysen wurden die frühen Seltenerdmetall-Verbindungen **3a-SE** (SE = La, Ce, Pr, Nd) und **3c-La** zusätzlich durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die

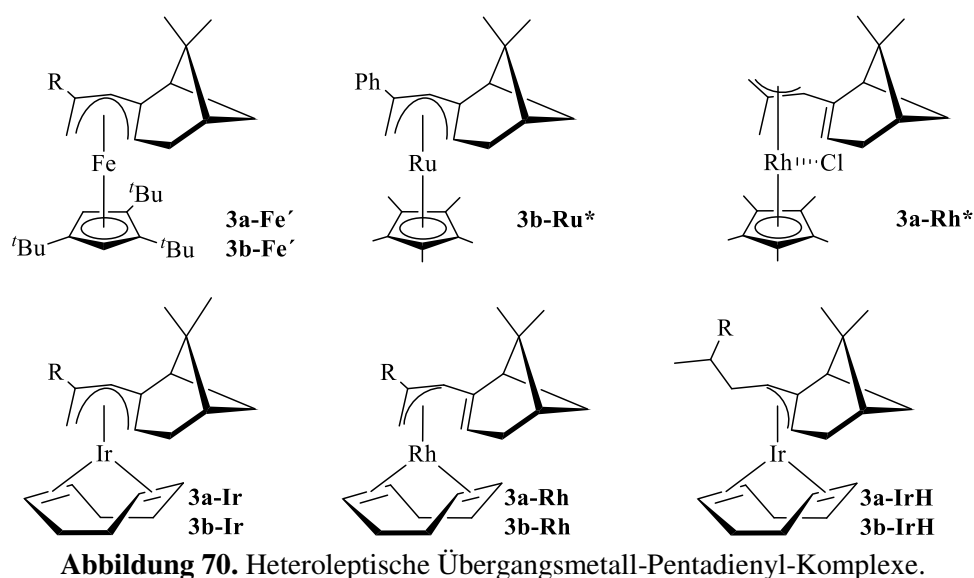
Zuordnungen der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen erfolgten für die Lanthanverbindungen anhand zweidimensionaler NMR-Experimente. Identische zu den Molekülstrukturen liegen die Pentadienyl-Liganden **3a** und **3c** auch in Lösung im η^5 -*U*-Bindungsmodus vor. Für die paramagnetischen Verbindungen sind aufgrund der großen Signalbereiche die Aufnahme von zweidimensionalen NMR Experimenten an der Technischen Universität Braunschweig nicht möglich gewesen. Die Zuordnungen erfolgten somit ausschließlich durch Verwendung der McConnell-Robertson Gleichung. Da die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR Resonanzen von paramagnetischen Verbindungen eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, sind ausgehend von **3a-Nd** zudem NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen worden. Basierend hierauf wird ersichtlich, dass eine Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR Resonanzen vorliegt, die jedoch nicht dem Curie-Weiss Gesetz folgt.

Heteroleptische Pentadienyl-Komplexe

Neben den enantiomerenreinen, offenen Metallocenen sind im ersten Teil dieser Arbeit ebenfalls eine Reihe an heteroleptischen Übergangsmetall-Pentadienyl-Komplexen hergestellt worden. Eine Übersicht der synthetisierten Verbindungen kann aus der Abbildung 70 entnommen werden. Die Charakterisierungen erfolgten primär durch Röntgenstrukturanalysen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei Raumtemperatur, insofern es sich um diamagnetische Komplexe handelte. Ausgehend von den Molekülstrukturen der halboffenen Metallocene und der Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexen sind anschließend jeweils die, im Vergleich zum Cyclopentadienyl-Liganden, einzigartigen Eigenschaften der Pentadienyl-Liganden detailliert ausgearbeitet und beschrieben worden.

Mit Hilfe der Molekülstrukturen der halboffenen Metallocene **3a-Fe'**, **3b-Fe'** und **3a-Ru*** konnte eindeutig bestätigt werden, dass die Pentadienyle **3a** und **3b** trotz des erhöhten sterischen Anspruchs stärker an die Eisen- beziehungsweise Rutheniumatome koordinieren als die Cyclopentadienyl-derivate. Zurückgeführt werden konnte diese Besonderheit auf die unterschiedlichen elektronischen Gegebenheiten der beiden Ligandensysteme. Ausgehend von einem qualitativen MO-Diagramm können die Cyclopentadienyle vornehmlich als π -Donor-Liganden beschrieben werden. Die Pentadienyl-Liganden hingegen verfügen sowohl über eine π -Donor- als auch über eine ausgeprägte δ -Akzeptorfähigkeit. Eben diese Eigenschaft spiegelte sich auch in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wider. Basierend auf den Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexen **3a-Ir/Rh**, **3b-Ir/Rh** und **3a/b-IrH** konnten hingegen die außerordentlich hohe Flexibilität dieser Ligandensysteme untermauert werden.

Während der Cyclopentadienyl-Ligand nahezu ausschließlich im η^5 -Bindungsmodus an die Metallatome koordiniert, konnten für die Pentadienyl-Liganden **3a** und **3b** in Abhängigkeit des Ionenradius sowie der Oxidationsstufe des Metalls unterschiedliche Koordinationsverhalten beobachtet werden. In den beiden PdI-COD-Iridium(I)-Verbindungen **3a-Ir** und **3b-Ir** erfolgte in den Molekülstrukturen die Koordination der Pentadienyle jeweils im η^5 -*U*-Bindungsmodus, während in den analogen Rhodium(I)-Verbindungen sowohl für **3a** als auch für **3b** allylische Koordinationen vorlagen. Da hierbei die fünf Kohlenstoffatome der Pentadienylfragmente jedoch eine *U*-Geometrie aufweisen, handelt es sich folglich um den sogenannten η^3 -*U*-Bindungsmodus.



Nach anschließender Hydrierung der beiden Iridium(I)-Verbindungen zu **3a-IrH** und **3b-IrH** wurde hingegen erstmals ein Allylsystem vorgefunden, welches zwei Kohlenstoffatome des Bizeklus beinhaltet. Erfolgte die Koordination von **3a** hingegen an ein trivalentes Metallatom wie in **3a-Rh*** so konnte, wie auch für **3a/c-Y** und **3a-Lu** eine η^5 -*U* \rightarrow η^3 -*S* Bindungsänderung nachgewiesen werden. Sowohl die stärkere Koordination als auch die höhere Flexibilität der Pentadienyl-Liganden könnten für die noch ausstehenden katalytischen Reaktionen entscheidend sein.

Während die Oxidationsstufe in den oben dargestellten heteroleptischen Pentadienyl-Komplexen sich maximal auf +3 beläuft, sind im Folgenden zahlreiche Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexe (halboffene Trozircene, Trotircene) hergestellt worden (Abbildung 71). Unter Berücksichtigung der Hückelregel für Aromatizität ($4n + 2\pi$ -Elektronen) kann der CHT-Ligand einerseits als Tropylium-Kation ($n = 1$, 6π -Elektronen-Donor, isoelektronisch

zum Cyclopentadienylanion), andererseits als Cycloheptatrienyl-Trianion ($n = 2$, 10π -Elektronen-Donor, isoelektronisch zum Cyclooctatetraenyldianion) aufgefasst werden.

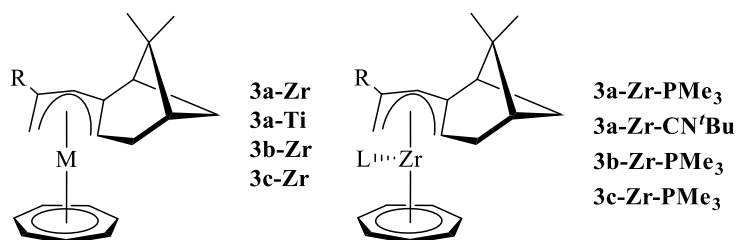


Abbildung 71. Halboffene Trozircene und Trotircene.

Unter der Annahme, dass es sich um ein trianionisches Ligandensystems handelt, würden die Metalle in den Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexen demzufolge in einer Oxidationsstufe von +4 vorliegen. Dies ist insofern von hoher Bedeutung, da es bis heute nicht gelungen ist, $Zr(+4)$ -Verbindungen durch die Pentadienyl-Liganden **3a-c** zu stabilisieren. Bestätigt werden konnte diese Annahme im Folgenden durch die Herstellung von Phosphin- und Isonitril-Addukten, deren Charakterisierungen sowohl durch Röntgenstrukturanalyse als auch durch IR- und NMR-Spektroskopie erfolgte.

5 Literaturverzeichnis

- [1] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook*, 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**; b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; Wiley: New York, **1994**; c) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 3. Aufl.; John Wiley: Hoboken, N.J., **2010**; d) J. M. Brown, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; Springer: London, **2003**; e) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- [2] a) W. S. Knowles, *Nobel Lecture 2001*; b) Ryoji Noyori, *Nobel Lecture 2001*.
- [3] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [4] a) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034–1035; b) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 942.
- [5] a) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1965**, 131; b) J. A. Osborn, J. F. Young, G. Wilkinson, *Chem. Indust.* **1965**, 560.
- [6] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106–112.
- [7] T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. D, Chem. Comm.* **1971**, 481.
- [8] a) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932–7934; b) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345–350.
- [9] a) K. Toriumi, T. Ito, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, 38, 807–812; b) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1245–1253.
- [10] a) S. Akutagawa, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 128, 171–207; b) J.-P. Genet. In *Modern Reduction Methods*; Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, pp. 1–28.
- [11] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5856–5858.
- [12] W. Oppolzer, M. Wills, C. Starkemann, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4117–4120.
- [13] T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3174–3176.
- [14] a) A. S.-C. Chan, WO 199003563 19900622 (*Monsanto, US*), **1990**; b) A. S.-C. Chan, US 19890369875 19890622 (*Monsanto, US*), **1991**; c) A. S.-C. Chan, US 19900487465

- 19900302 (Monsanto, US), **1993**.
- [15] a) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5579–5581; b) Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9887–9888; c) Y. Uozumi, L. Sang-Yong, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7185–7188.
- [16] T. V. RajanBabu, A. L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6265–6266.
- [17] a) F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1417–1419; b) F. Ozawa, T. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 267–277; c) A. Ashimori, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4571–4572.
- [18] S. Akutagawa. In *Collins, Sheldrake et al. (Hg.) 1992 – Chirality in Industry*.
- [19] K. B. Sharpless, *Nobel Lecture* **2001**.
- [20] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974–5976.
- [21] a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547; b) J. A. Bodkin, M. D. McLeod, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2733–2746.
- [22] a) A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 497–526; b) Y. L. Bennani, S. Hanessian, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3161–3196; c) M. Lemaire, P. Mangeney, J. A. J. Breuzard, *Chiral Diazaligands for Asymmetric Synthesis*; Springer: Berlin, New York, **2005**.
- [23] H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103–151.
- [24] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965–994.
- [25] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [26] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.* **1952**, *7b*, 377–379.
- [27] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [28] A. Togni, R. L. Halterman, *Metallocenes*; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.
- [29] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [30] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986.
- [31] a) C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291–393; b) U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495–1526; c) A. R. Kudinov, E. V. Mutseneck, D. A. Loginov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 571–585; d) A. Glöckner, H. Bauer, M. Maekawa, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, Y. Sun, H. Sitzmann, M. Tamm, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6614–6624; e) M. Herberhold, T. Hofmann, W. Milius, B.

- Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 175–183.
- [32] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143–1170; b) M. A. Giardello, M. S. Eisen, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12114–12129; c) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255–270; d) *Polymer Synthesis/Polymer Catalysis*; Springer: Berlin, **1997**.
- [33] a) I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865; b) D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5060–5081; c) V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5082–5104.
- [34] a) J. C. Calabrese, L. T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227–7232; b) S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3715–3723; c) S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2000**, 1555–1562.
- [35] a) H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 334, 17–31; b) H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, M. Thommen, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1240–1250.
- [36] a) P. Pigeon, S. Top, A. Vessières, M. Huché, M. Görmén, M. El Arbi, M.-A. Plamont, M. J. McGlinchey, G. Jaouen, *New J. Chem.* **2011**, 35, 2212; b) G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 3–25; c) P. Köpf-Maier, T. Klapötke, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1992**, 118, 216–221; d) S. Gómez-Ruiz, D. Maksimović-Ivanić, S. Mijatović, G. N. Kaluđerović, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2012**, 2012, 140284; e) J. Matos, da Cruz, Filipa P, É. Cabrita, J. Gut, F. Nogueira, do Rosário, Virgílio E, R. Moreira, P. J. Rosenthal, M. Prudêncio, P. Gomes, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2012**, 56, 1564–1570.
- [37] a) H. Köpf, P. Köpf-Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 477–478; b) E. Meléndez, *Crit. Rev. Oncol. Hemat.* **2002**, 42, 309–315; c) S. W. Sarsam, D. R. Nutt, K. Strohfeldt, K. A. Watson, *Metallomics* **2011**, 3, 152–161.
- [38] a) G. Klebe, *Wirkstoffdesign: Entwurf und Wirkung von Arzneistoffen*; Spektrum Akademischer Verlag, **2009**; b) H. J. Roth, *Dtsch Apoth Ztg* **2004**, 144, 2309; c) H. J. Roth, *Dtsch Apoth Ztg* **2009**, 149, 3182–3186.
- [39] a) O. Hustveit, A. Maurset, I. Øye, *Pharmacol. Toxicol.* **1995**, 77, 355–359; b) K. Hirota, H. Okawa, B. L. Appadu, D. K. Grandy, L. A. Devi, D. G. Lambert, *Anesthesiology* **1999**, 90, 174–18.
- [40] a) J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **1959**, 1, 26–27; b) D. Lednicer, C. R. Hauser, *J. Org.*

- Chem.* **1959**, 24, 43–46; c) K. Schlögl, M. Fried, *Monatshefte für Chemie* **1964**, 95, 558–575.
- [41] R. Riemschneider, H.-G. Kassahn, *Z. Naturforsch. B* **1959**, 14, 348–349.
- [42] R. Boese, D. Bläser, R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 553–555.
- [43] E. Cesarotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 297–309.
- [44] R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1988**, 7, 883–892.
- [45] S. Couturier, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 195, 291–306.
- [46] a) R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1461–1464; b) L. A. Paquette, K. J. Moriarty, J. A. McKinney, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1707–1713; c) M. L. McLaughlin, J. A. McKinney, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5595–5598; d) L. A. Paquette, J. A. McKinney, M. L. McLaughlin, A. L. Rheingold, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5599–5602; e) A. W. Burgstahler, D. L. Boger, N. C. Naik, *Tetrahedron* **1976**, 32, 309–315.
- [47] K. J. Moriarty, R. D. Rogers, L. A. Paquette, *Organometallics* **1989**, 8, 1512–1517.
- [48] a) M. R. Sivik, R. D. Rogers, L. A. Paquette, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, 177–185; b) L. A. Paquette, K. J. Moriarty, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1506–1511.
- [49] J. E. Mahler, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1511–1512.
- [50] a) U. Giannini, E. Pellino, M. P. Lachi, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 551–552; b) R. Rienäcker, H. Yoshiura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 677–678; c) H. Yasuda, M. Yamauchi, A. Nakamura, T. Sei, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1089–1100.
- [51] a) R. D. Ernst, *Struct. Bond.* **1984**, 57, 1–53; b) R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 56–62; c) R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1255–1291; d) R. D. Ernst, *Comment. Inorg. Chem.* **1999**, 21, 285–325; e) L. Stahl, R. D. Ernst, *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, 55, 137–199.
- [52] D. R. Wilson, A. A. DiLullo, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5928–5930.
- [53] H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 15–29.
- [54] V. Kulsomphob, R. Tomaszewski, Yap, G. P. A., L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3995–4001.
- [55] a) J. R. Bleeke, *Organometallics* **2005**, 24, 5190–5207; b) A. Rajapakshe, M. A. Paz-Sandoval, J. A. Gutierrez, M. E. Navarro-Clemente, P. J. Saavedra, N. E. Gruhn, D. L.

- Lichtenberger, *Organometallics* **2006**, 25, 1914–1923; c) A. Reyna-Madrigal, A. Moreno-Gurrola, O. Perez-Camacho, M. E. Navarro-Clemente, P. Juárez-Saavedra, M. A. Leyva-Ramirez, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2012**, 31, 7125–7145; d) Cruz-Cruz, José Ignacio de la, J. C. Romano-Tequimila, P. Juárez-Saavedra, M. A. Paz-Sandoval, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, 639, 1160–1165.
- [56] H. W. Bosch, H. U. Hung, D. Nietlispach, A. Salzer, *Organometallics* **1992**, 11, 2087–2098.
- [57] A. C. Fecker, *Koordinationschemie enantiomerenreiner Pentadienyl- und Tris(pyrazolyl)borat-Liganden*. Masterarbeit: Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, **2011**.
- [58] A. C. Fecker, B.-F. Crăciun, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2014**, 33, 3792–3803.
- [59] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl.; Elsevier, Spektrum, Akad. Verl.: München, Heidelberg, **2004**.
- [60] a) S. A. Solomon, R. A. Layfield, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2469–2483; b) S. C. Chmely, T. P. Hanusa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 1321–1337.
- [61] L. Gong, N. Hu, Z. Jin, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 67–72.
- [62] M. Reiners, A. C. Fecker, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 6614–6617.
- [63] a) B. M. Day, J. Clayden, R. A. Layfield, *Organometallics* **2013**, 32, 4448–4451; b) B. M. Day, McDouall, Joseph J. W., J. Clayden, R. A. Layfield, *Organometallics* **2015**, DOI: 10.1021/om501144f.
- [64] a) W. T. Ford, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 309–311; b) A. Bongini, G. Cainelli, G. Cardillo, P. Palmieri, A. Umani-Ronchi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, C1–C3; c) M. Schlosser, G. Rauchschalbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3258–3260; d) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 145–146; e) L. M. Pratt, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 290–294; f) S. A. Solomon, F. M. Bickelhaupt, R. A. Layfield, M. Nilsson, J. Poater, M. Solà, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6162–6164.
- [65] E. Cerpa, F. J. Tenorio, M. Contreras, M. Villanueva, H. I. Beltrán, T. Heine, K. J. Donald, G. Merino, *Organometallics* **2008**, 27, 827–833.
- [66] a) M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 9–16; b) M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 508–509; c) A. Ramirez-Monroy, M. A. Paz-

- Sandoval, M. J. Ferguson, J. M. Stryker, *Organometallics* **2007**, 26, 5010–5024.
- [67] V. Kulsomphob, G. C. Turpin, K.-C. Lam, C. Youngkin, W. Trakarnpruk, P. Carroll, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3086–3093.
- [68] X. Cao, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7348–7355.
- [69] A. C. Fecker, A. Glöckner, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2013**, 32, 874–884.
- [70] S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 58–65.
- [71] L. A. Paquette, K. J. Moriarty, J. A. McKinney, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1707–1713.
- [72] L. A. Paquette, M. Gugelchuk, M. L. McLaughlin, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4732–4740.
- [73] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [74] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl.; Teubner: Wiesbaden, **2008**.
- [75] a) B. J. Wakefield, *Organomagnesium Methods in Organic Chemistry*; Elsevier Science, **1995**; b) G. S. Silverman, P. E. Rakita, *Handbook of Grignard Reagents*; Marcel Dekker: New York, **1996**; c) Z. Rappoport, I. Marek, *The Chemistry of Organomagnesium Compounds*; Wiley, **2008**.
- [76] E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 482–486.
- [77] E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 278, 219–224.
- [78] a) K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 434–443; b) R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 7–17; c) E. O. Fischer, G. Stölzle, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2187–2193.
- [79] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, 32, 751–767.
- [80] a) R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, C49–C52; b) R. A. Andersen, R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 768–769; c) R. A. Andersen, R. Blom, J. M. Boncella, C. J. Burns, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand.* **1987**, 41a, 24–35; d) R. Blom, K. Faegri, H. V. Volden, *Organometallics* **1990**, 9, 372–379; e) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, 9, 1128–1134.
- [81] M. G. Gardiner, C. L. Raston, Kennard, Colin H. L., *Organometallics* **1991**, 10, 3680–3686.
- [82] F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics*

- 2002**, *21*, 3139–3146.
- [83] a) R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4843–4851; b) M. D. Walter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17494–17503.
- [84] H. Sitzmann, F. Weber, M. D. Walter, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **2003**, *22*, 1931–1936.
- [85] a) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023–1036; b) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329–367.
- [86] J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2300–2302.
- [87] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, Young Jr., Victor G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 217–219.
- [88] P. Jutzi, W. Leffers, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 879–884.
- [89] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 347–361.
- [90] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 588–600.
- [91] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1045–1046.
- [92] a) M. Guido, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4138–4140; b) M. Guido, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1397–1402; c) I. Bytheway, R. J. Gillespie, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2407–2414.
- [93] a) T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 3385–3386; b) T. V. Timofeeva, J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7452–7459; c) M. Kaupp, O. P. Charkin, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, *11*, 2765–2767; d) M. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *11*, 2765–2767.
- [94] a) De Kock, R. L., M. A. Peterson, L. K. Timmer, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1919–1934; b) V. Veryazov, P.-O. Widmark, B. O. Roos, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **2004**, *111*, 345–351.
- [95] J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, *Organometallics* **2003**, *22*, 2525–2527.
- [96] K. T. Quisenberry, R. E. White, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1579–1584.
- [97] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl.: Clarendon: Oxford, **1984**.
- [98] L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond: And The Structure of Molecules and*

- Crystals An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3. Aufl.; Cornell University Press: Ithaca, N.Y., **1960**.
- [99] H. Schumann, S. Schutte, H.-J. Kroth, D. Lentz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6335–6338.
- [100] S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876.
- [101] a) E. T. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 403–419; b) L. Avérous. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Elsevier, **2008**, pp. 433–450; c) R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835–864.
- [102] a) H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Jürgens, D. Wolter, *Macromol. Symp.* **1996**, *103*, 85–102; b) A. Smith, I. M. Hunneyball, *Int. J. Pharm.* **1986**, *30*, 215–220; c) C. G. Ambrose, T. O. Clanton, *Ann. Biomed. Eng.* **2004**, *32*, 171–177; d) P. B. Maurus, C. C. Kaeding, *Oper. Techn. Sport. Med.* **2004**, *12*, 158–160.
- [103] a) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147–6176; b) H. Korhonen, A. Helminen, J. V. Seppälä, *Polymer* **2001**, *42*, 7541–7549.
- [104] a) R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **2005**, *45*, 325–349; b) A. P. Gupta, V. Kumar, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4053–4074; c) R. Platel, L. Hodgson, C. Williams, *Polym Rev.* **2008**, *48*, 11–63.
- [105] a) Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromol.* **2001**, *34*, 3863–3868; b) Z. Zhong, Ankoné, Marc J. K., P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.* **2001**, *46*, 51–57; c) Z. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, M. Westerhausen, J. Feijen, *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 31–38.
- [106] a) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sörtl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3432–3439; b) Z. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.* **2003**, *51*, 175–182.
- [107] a) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* **2003**, 48–49; b) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717–6725; c) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, G. Yaman, *Chem. Commun.* **2006**, 1872–1874; d) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, G. Yaman, T. Young, *Chem. Commun.* **2009**, 1828–1830; e) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, G. Yaman, *Dalton Trans.* **2009**, 368–374.
- [108] a) D. J. Darensbourg, W. Choi, C. P. Richers, *Macromol.* **2007**, *40*, 3521–3523; b) D. J. Darensbourg, W. Choi, O. Karroonnirun, N. Bhuvanesh, *Macromol.* **2008**, *41*, 3493–3502.

- [109] V. Poirier, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalton Trans.* **2009**, 9820–9827.
- [110] V. W. Dittrich, R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chemie* **1971**, *15*, 109–126.
- [111] H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromol.* **1988**, *21*, 286–293.
- [112] a) J. Baran, A. Duda, A. Kowalski, R. Szymanski, S. Penczek, *Macromol. Symp.* **1997**, *123*, 93–101; b) S. Penczek, A. Duda, R. Szymanski, *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 441–449.
- [113] G. Zi, L. Xiang, X. Liu, Q. Wang, H. Song, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 445–448.
- [114] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, G. Yaman, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8676–8683.
- [115] N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2627–2637.
- [116] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11291–11298.
- [117] a) J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42–44; b) G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6210.
- [118] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 181–187.
- [119] a) M. Adam, U. Behrens, R. D. Fischer, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 968–971; b) S. H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf, R. D. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 656–657; c) S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn, R. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 313–323.
- [120] a) W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn, R. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 299–305; b) S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Organometallics* **1986**, *5*, 383–385; c) J. Rebizant, C. Apostolidis, M. R. Spirlet, B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*, 614–616.
- [121] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539; b) R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*; Dowden, Hutchinson & Ross: Stroudsburg, Pa., **1973**.
- [122] a) T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999–3003; b) A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2190–2191; c) P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 652–653.
- [123] a) O. Schmitt, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3105–3109; b) M. D. Walter, D. Bentz, F. Weber, O. Schmitt, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 305–318.
- [124] F. Jaroschik, A. Momin, F. Nief, X.-F. Le Goff, G. B. Deacon, P. C. Junk, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1137–1141.

- [125] F. Jaroschik, F. Nief, L. Ricard, *Chem. Commun.* **2006**, 426–428.
- [126] a) G. B. Deacon, S. C. Harris, G. Meyer, D. Stellfeldt, D. L. Wilkinson, G. Zelesny, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 165–170; b) G. B. Deacon, G. D. Fallon, C. M. Forsyth, B. M. Gatehouse, P. C. Junk, A. Philosofo, P. A. White, *J. Org. Chem.* **1998**, 565, 201–210; c) G. B. Deacon, G. Meyer, D. Stellfeldt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 5, 1061–1071; d) G. B. Deacon, C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 589–591; e) C. M. Forsyth, G. B. Deacon, L. D. Field, C. Jones, P. C. Junk, D. L. Kay, A. F. Masters, A. F. Richards, *Chem. Commun.* **2006**, 1003–1005; f) G. B. Deacon, F. Jaroschik, P. C. Junk, R. P. Kelly, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10655–10657.
- [127] a) R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 49–61; b) L. F. Sánchez-Barba, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Organometallics* **2005**, 24, 3792–3799; c) F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1851–1896; d) P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2404–2433.
- [128] R. D. Ernst, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* **1982**, 1, 708–713.
- [129] M. R. Kunze, D. Steinborn, K. Merzweiler, C. Wagner, J. Sieler, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1451–1463.
- [130] N. Hu, Z. J. Gong, W. Chen, *J. Inorg. Chem. (chinesisch)* **1989**, 5, 107.
- [131] X. Qiu, J.-Z. Liu, *Chin. J. Chem.* **1991**, 1, 10–19.
- [132] H. Schumann, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, C33–C36.
- [133] M. B. Zielinski, D. K. Drummond, P. S. Iyer, J. T. Leman, W. J. Evans, *Organometallics* **1995**, 14, 3724–3731.
- [134] M. R. Kunze, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2454–2461.
- [135] H. M. McConnell, R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1361–1365.
- [136] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*; Wiley: New York, **1961**.
- [137] A. Haaland, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 415–422.
- [138] D. R. Wilson, R. D. Ernst, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* **1983**, 2, 1220–1228.
- [139] a) C. Elschenbroich, E. Bilger, R. D. Ernst, D. R. Wilson, M. S. Kralik, *Organometallics* **1985**, 4, 2068–2071; b) U. Effertz, U. Englert, F. Podewils, A. Salzer, T. Wagner, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, 22, 264–274.
- [140] a) H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E.

- Dormann, H. Winter, C. Wachter, M. Kelemen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2872–2875; b) M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2597–2599; c) M. W. Wallasch, D. Weismann, C. Riehn, S. Ambrus, G. Wolmershäuser, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 806–813; d) M. D. Walter, J. Grunenberg, P. S. White, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2120–2130; e) D. Weismann, Y. Sun, Y. Lan, G. Wolmershäuser, A. K. Powell, H. Sitzmann, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4700–4704.
- [141] a) M. D. Walter, P. S. White, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8506–8508; b) M. D. Walter, P. S. White, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11860–11872.
- [142] M. Maekawa, M. Römelt, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, P. S. White, F. Neese, M. D. Walter, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2972–2979.
- [143] a) W. Ren, G. Zi, D.-C. Fang, M. D. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13183–13196; b) W. Ren, G. Zi, D.-C. Fang, M. D. Walter, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12669–12682; c) W. Ren, G. Zi, M. D. Walter, *Organometallics* **2012**, *31*, 672–679.
- [144] M. D. Walter, P. S. White, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1842–1854.
- [145] R. Basta, D. R. Wilson, H. Ma, A. M. Arif, R. H. Herber, R. D. Ernst, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 172–181.
- [146] M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 167–180.
- [147] A. Glöckner, T. Bannenberg, K. Ibrom, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, M. Tamm, *Organometallics* **2012**, *31*, 4480–4494.
- [148] Abel E., Wilkinson G., Stone F., Eds., *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Elsevier, **1982**.
- [149] a) R. D. Ernst, D. R. Wilson, R. H. Herber, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1646–1650; b) T. D. Newbound, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *Organometallics* **1992**, *11*, 1693–1700; c) R. W. Gedridge, J. P. Hutchinson, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *Organometallics* **1993**, *12*, 1553–1558.
- [150] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698–1719.
- [151] a) V. Kulsomphob, G. C. Turpin, K.-C. Lam, C. Youngkin, W. Trakarnpruk, P. Carroll, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3086–3093; b) G. C. Turpin, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *672*, 109–114.
- [152] M. Kreye, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5887–5898.

- [153] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3. Aufl.; Wiley: New York, **1990**.
- [154] T. E. Waldman, L. Stahl, D. R. Wilson, A. M. Arif, J. P. Hutchinson, R. D. Ernst, *Organometallics* **1993**, *12*, 1543–1552.
- [155] L. Stahl, T. Zahn, M. L. Ziegler, R. D. Ernst, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *288*, 154–158.
- [156] G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, *Inorg. Synth.* **1982**, *28*, 88–90.
- [157] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, M. A. Cushing, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18–20.
- [158] J. A. Ramsden, D. J. Milner, H. Adams, N. A. Bailey, P. Hempstead, C. White, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 355–366.
- [159] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10–11.
- [160] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946–5952.
- [161] a) R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187–208; b) R. Noyori, *Science* **1990**, *248*, 1194–1199.
- [162] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331–337.
- [163] a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897–2899; b) A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33–43; c) S. J. Roseblade, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1402–1411.
- [164] S. Bell, B. Wüstenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz, *Science* **2006**, *311*, 642–644.
- [165] A. Wang, B. Wüstenberg, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2298–2300.
- [166] R. H. Crabtree, P. C. Demou, D. Eden, J. M. Mihelcic, C. A. Parnell, J. M. Quirk, G. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6994–7001.
- [167] E. L. Muetterties, K. D. Tau, J. F. Kirner, T. V. Harris, J. Stark, M. R. Thompson, V. W. Day, *Organometallics* **1982**, *1*, 1562–1567.
- [168] a) C. Mazet, S. P. Smidt, M. Meuwly, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14176–14181; b) M. J. Burk, M. P. McGrath, R. Wheeler, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5034–5039.
- [169] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorg. Synth.* **1982**, *29*, 228–234.

- [170] a) K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 2875–2883; b) H.-B. Lee, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 601–602; c) H.-B. Lee, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2316–2321; d) P. Barabotti, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Nuti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2517–2523.
- [171] A. S. Batsanov, Y. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, 305–310.
- [172] I. I. R. Salas, M. A. Paz-Sandoval, H. Nöth, *Organometallics* **2002**, 21, 4696–4710.
- [173] a) P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*; Academic Press: New York, **1974**; b) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 1–5.
- [174] a) J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6229–6230; b) J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2241–2251; c) S. P. Semproni, C. Milsmann, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5213–5216; d) G. W. Margulieux, S. P. Semproni, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9189–9192.
- [175] R. Basta, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2005**, 24, 3974–3981.
- [176] a) L. Stahl, J. P. Hutchinson, D. R. Wilson, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5016–5018; b) B. G. Harvey, R. Basta, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Dalton Trans.* **2004**, 1221–1226.
- [177] R. W. Gedridge, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 95–100.
- [178] H. J. Dauben, L. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5570–5571.
- [179] M. L. H. Green, D. K. P. Ng, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 439–473.
- [180] a) H. O. van Oven, H.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 159–163; b) B. Demerseman, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C24–C26; c) H. O. van Oven, C. J. Groenenboom, de Liefde Meijer, H.J., *J. Organomet. Chem.* **1974**, 81, 379–384; d) J. Blenkins, P. Bruin, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 61–67; e) L. B. Kool, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 289–299; f) A. Glöckner, M. Tamm, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2009**, 28, 7041–7046.
- [181] a) M. L. H. Green., N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1865–1867; b) G. M. Diamond, M. L. H. Green, P. Mountford, N. M. Walker, Howard, Judith A. K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 417–422.
- [182] A. Glöckner, S. Kronig, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 723, 181–187.

- [183] A. Glöckner, T. Bannenberg, S. Büschel, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6118–6128.
- [184] A. Glöckner, T. Bannenberg, M. Tamm, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2009**, *28*, 5866–5876.
- [185] M. Tamm, *Chem. Commun.* **2008**, 3089–3100.
- [186] a) J. C. Green, M. L. H. Green, N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 173–180; b) G. M. Diamond, M. L. Green, N. M. Walker, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, C1–C4; c) G. M. Diamond, M. L. H. Green, P. Mountford, N. M. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2259–2261.
- [187] A. Glöckner, *Early Transition Metal Complexes Containing Cycloheptatrienyl and Pentadienyl Systems*. Diplomarbeit: Braunschweig, **2008**.
- [188] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, R. Schmid, *Organometallics* **2005**, *24*, 3163–3171.
- [189] D. W. Clack, K. D. Warren, *Theor. Chim. Acta (Theoretica Chimica Acta)* **1977**, *46*, 313–323.
- [190] J. C. Green, M. L. H. Green, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, P. Scott, S. J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 3353–3361.
- [191] a) J. D. Zeinstra, W. C. Nieuwpoort, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 103–117; b) J. C. Green, N. Kaltsoyannis, K. H. Sze, M. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1994–2004; c) N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3727–3730; d) G. Menconi, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1189–1197.
- [192] a) R. J. Baker, T. Bannenberg, A. Kunst, S. Randoll, M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4797–4801; b) S. Büschel, T. Bannenberg, C. G. Hrib, A. Glöckner, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1244–1250.
- [193] A. Glöckner, A. M. Arif, R. D. Ernst, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 23–29.
- [194] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.

6 Ergebnisse und Diskussion Teil 2

6.1 Historische Entwicklung der Polymerisationskatalysatoren

Die Entwicklung von Polymerisationskatalysatoren hat in den letzten Jahren einen hohen Stellenwert bezüglich der Herstellung von Kunststoffen erlangt. Pioniere auf diesem Forschungsgebiet waren Ziegler und Natta, die bereits Mitte des 20. Jahrhunderts den eindeutigen Nachweis für die Polymerisation von Ethen und Propen durch Verwendung von $\text{TiCl}_4/\text{Et}_2\text{AlCl}$ erbrachten.^[1a-d] Einen weiteren großen Meilenstein stellt der chrombasierte Philipps-Katalysator, entwickelt durch Hogan und Banks, dar, mit dem Polyethylen (PE) im industriellen Maßstab erstmals bei geringem Druck hergestellt werden konnte. Aufgrund der heterogenen Natur dieser Katalysatorsysteme waren jedoch die Definition der aktiven Seiten, sowie die Aufklärung des Polymerisationsmechanismus nur eingeschränkt möglich. Erst die Entdeckung und Entwicklung von homogenen Metallocen-Katalysatorsystemen, den sogenannten *single site catalysts*, gaben erste konkrete Hinweise auf den Katalysemechanismus und den damit verknüpften Mikrostrukturen der gebildeten Polymere. In den frühen 1980er Jahren sind hierzu vornehmlich Metallocene in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) eingesetzt worden.^[2a,2b] In den darauf folgenden Jahren wurden zahlreiche *single site catalysts* durch Modifikation der Komplexsymmetrie und der elektronischen und sterischen Eigenschaften hergestellt. Neben den *bent*-Metallocenen (Abbildung 72, **A**) erweckten insbesondere die durch Brintzinger *et al.* synthetisierten *ansa*-Metallocene **B** wissenschaftliches sowie industrielles Interesse.^[3a-e]

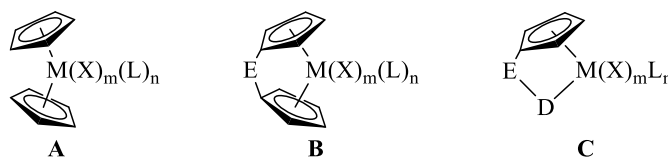


Abbildung 72. Strukturformeln von cyclopentadienylbasierten Polymerisationskatalysatoren.

Die Einzigartigkeit der letztgenannten Verbindungsklasse besteht darin, dass durch die selektive Einführung der Brücke E, die die beiden Cyclopentadienyl-Liganden miteinander verknüpft, eine Fixierung der Komplexkonformation möglich ist. Derartige Katalysatoren waren somit erstmals dazu in der Lage eine stereoregulierende Funktion auszuüben.^[4] In Abhängigkeit von der jeweils vorliegenden Symmetrie der *ansa*-Metallocene kann somit der Polymeraufbau gezielt gesteuert werden. Eine Optimierung der *ansa*-Metallocen-Katalysatoren bezüglich ihrer thermischen Stabilität und Empfindlichkeit gegenüber dem

Cokatalysator MAO konnte insbesondere durch Substitution eines Cyclopentadienyl-Liganden durch einen anionischen beziehungsweise einen neutralen Donorliganden D erreicht werden (Abbildung 72, C).^[5a,5b] Diese Verbindungsklasse wird heutzutage unter dem Begriff *Constrained Geometry Catalysts* (CGCs) zusammengefasst. Pioniere auf diesem Themengebiet waren Bercaw^[6a-c] und Okuda,^[7] die unabhängig voneinander bereits 1990 die Besonderheiten dieser Verbindungen erkannten. Neben der außerordentlich hohen katalytischen Aktivität in der Ethenpolymerisation konnten mit diesen Systemen etliche Copolymerisationen von Ethen mit höheren α -Olefinen bewerkstelligt werden. In Abhängigkeit vom Metallatom sind darüber hinaus auch eine Vielzahl an Hydrofunktionalisierungsreaktionen durchgeführt worden.

6.2 Constrained Geometry Catalysts

Im Laufe der letzten 25 Jahre sind eine Vielzahl an *Constrained Geometry Catalysts* hergestellt und auf ihre katalytischen Aktivitäten untersucht worden. Der derzeitige Kenntnisstand bezüglich dieser Verbindungsklasse ist in den hier zitierten Übersichtartikel zusammengefasst.^[8a,8b] Die Einzigartigkeit der CGCs besteht darin, dass durch geringfügige Modifikation der einzelnen Bestandteile die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Komplexe entscheidend beeinflusst werden können, sodass eine optimale Anpassung an die jeweiligen Katalysemechanismen möglich ist. Formal kann die Modifikation an fünf Positionen erfolgen. Schematisch ist dies in der Abbildung 73 dargestellt.

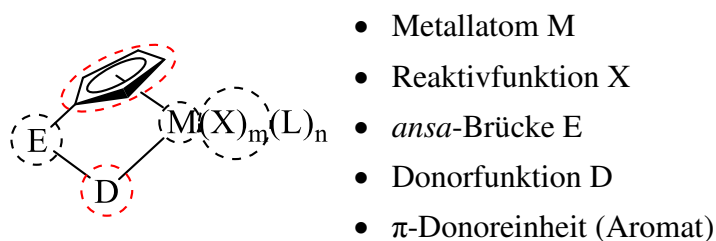


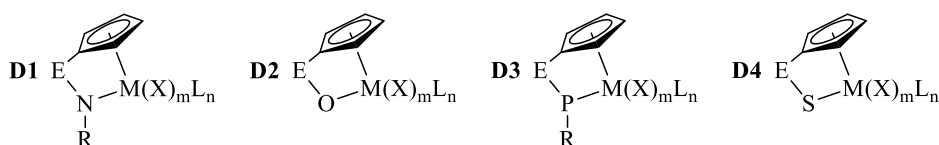
Abbildung 73. Modifikationsmöglichkeiten eines CGCs.

Im Rahmen dieser Arbeit stehen insbesondere die Modifikationen der π -Donorheit und der Donorfunktion D im Mittelpunkt. Demnach soll in den folgenden Kapiteln zunächst eine Übersicht der bis dato hergestellten und gut untersuchten Verbindungen gegeben und auf ihre Besonderheiten verwiesen werden.

6.2.1 Modifikation der Donorfunktion D

Bei der Donorfunktion D gilt es zwischen den anionischen und neutralen Systemen zu differenzieren (Abbildung 74). Die in der Literatur am häufigsten eingesetzte Donorfunktion stellt nach wie vor die anionische Amidogruppe **D1** dar. Neben dem üblicherweise vorzufindenden *tert*-Butylamidorest sind zudem eine Vielzahl an alkyl- und arylsubstituierte sowie chirale Systeme hergestellt worden. Vereinzelt konnte aufgezeigt werden, dass die Amidogruppe durch isoelektronische Gruppen, wie den Alkoholat-^[9a-d] und Thiolatfunktionen,^[10] substituiert werden kann (**D2** und **D4**). Der isovalenzelektronische Phosphidoligand **D3** wurde vor allem durch die umfassenden Arbeiten von Erker *et al.* etabliert.^[11a-c]

Anionische Donorfunktionen



Neutrale Donorfunktionen

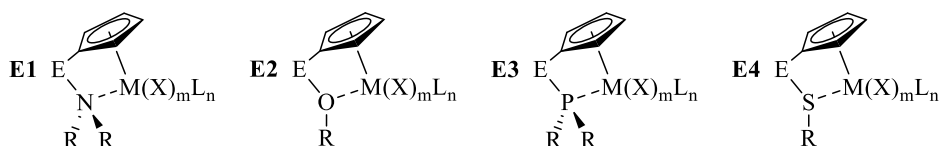


Abbildung 74. Modifikationsmöglichkeiten der Donorfunktion D.

Unabhängig vom Donoratom erfolgt eine starke Koordination der Heteroatome an die Metallatome. Die anionischen Donorfunktionen haben also einen wesentlichen Einfluss sowohl auf die elektronischen Eigenschaften als auch auf die sterischen Gegebenheiten der CGCs. Neben den anionischen Donorfunktionen sind in den letzten Jahren zunehmend auch neutrale Liganden, wie unterschiedlich substituierte Amine und Alkohole (**E1** und **E2**) sowie Phosphine und Thioether (**E3** und **E4**) eingesetzt worden.^[12a-c] Durch die hemilabilen Eigenschaften dieser Systeme kann durch eine zeitweise vorliegende Dekoordination die Größe der aktiven Seite, definiert durch den Bisswinkel π_c-M-D , optimal den sterischen Gegebenheiten der umzuwandelnden Substrate angepasst werden, ohne dass dabei eine Zersetzung der katalytisch aktiven Spezies erfolgt. Zusätzlich zum elektronischen Einfluss auf die CGCs kann die neutrale Donorfunktion somit den Katalysemechanismus gezielt steuern.

6.2.2 Modifikation der π -Donoreinheit

Der π -Donorheit (Aromat) ist ebenfalls ein signifikanter Einfluss auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften der CGCs zuzuschreiben. Analog zu den klassischen Metallocen-Verbindungen ist sie jedoch auch aufgrund der ausgeprägten π -Donorfähigkeit maßgeblich für die Stabilität der Komplexe verantwortlich. Das in der Literatur primär vorkommende *ansa*-verbrückte Ligandensystem ist das Amidosilylcyclopentadienid in **F1**. Hierbei wird das Cyclopentadienylanion vorzugsweise über eine Dimethylsilylengruppe mit einer anionischen Amidofunktion verbrückt. Neben dem klassischen Cyclopentadienylanion sind zudem Derivate dieses 6π -Elektronen-Donorliganden eingehend untersucht worden. Hierzu zählt einerseits das Tetramethylcyclopentadienylanion in **F3**,^[6b,7] andererseits das sterisch anspruchsvolle Indenyl in **F4**^[13a-c] und Fluorenyl in **F5**.^[14a,14b] Die jeweiligen Strukturformate sind in der Abbildung 75 schematisch dargestellt. Durch geeignete Substitution des Cyclopentadienyl-Liganden konnten darüber hinaus die ersten chiralen *Constrained Geometry* Komplexe **F2** hergestellt werden. Hierbei befindet sich zusätzlich zu der SiMe₂-Gruppe ein weiterer Substituent an der π -Donorheit, sodass ein planar chirales Ligandensystem vorliegt.

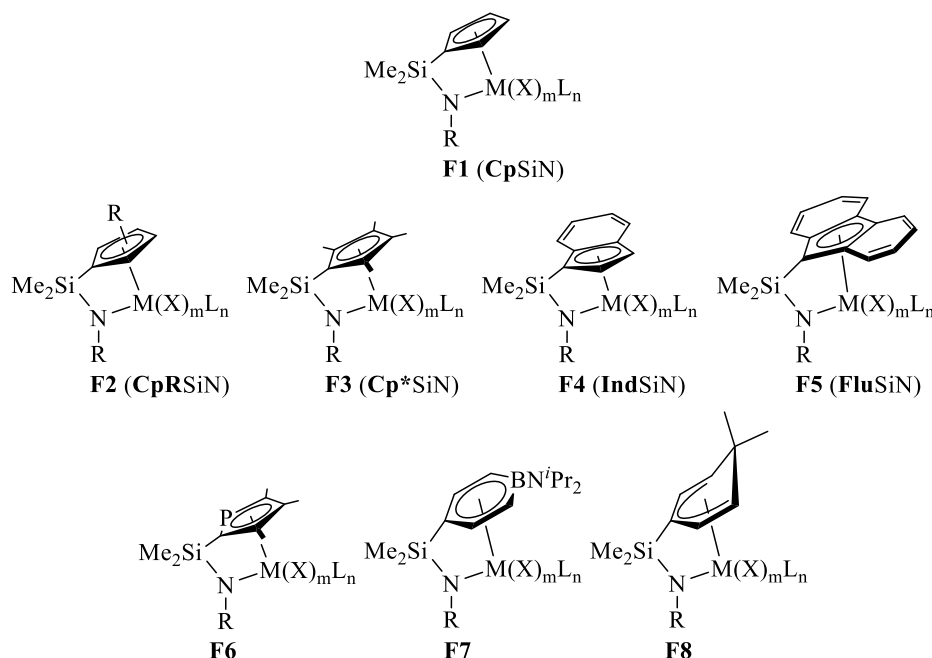


Abbildung 75. Modifikationsmöglichkeiten der π -Donoreinheit.

Neben den cyclopentadienylbasierten 6π -Elektronen-Donorliganden wurden wiederum nur wenige π -Donoreinheiten zur Komplexierung eingesetzt, die ein anderes Strukturmotiv aufweisen. Zu den wenigen Beispielen gehören unter anderem der Phospholyl-Ligand in der

Verbindung **F6**^[15] sowie die Boratabenzolfunktion in dem Komplex **F7**.^[16] Interessanterweise wurde bis heute jedoch nur ein einziger *Constrained Geometry* Komplex hergestellt, in dem ein Pentadienyl-Ligand die Funktion der π -Donoreinheit übernimmt (**F8**).^[17] Hierbei handelt es sich um den eckenverbrückten 6,6'-Dimethylcyclohexadienylliganden.

Trotz der einzigartigen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse sind weiterführende Arbeiten diesbezüglich nicht durchgeführt worden. Hervorzuheben ist auch, dass sich bisher keine Arbeitsgruppe mit der Herstellung von *CGCs* beschäftigt hat, in denen klassische, azyklische Pentadienyl-Liganden als Donorfunktion agieren. Demzufolge soll in dem folgenden Kapitel zunächst näher auf literaturbekannte Silyl- und Aminosilylpentadienide eingegangen und anschließend die ersten enantiomerenreinen Ligandensysteme, die über eine zusätzliche neutrale beziehungsweise anionische Donorfunktion verfügen, vorgestellt werden.

6.2.2.1 Silylpentadiene

Wie im ersten Teil dieser Arbeit bereits erwähnt, basiert die Chemie des Pentadienyl-Liganden vornehmlich auf alkylsubstituierte Systeme.^[18] Neben der klassischen Koordinationschemie, haben die Pentadienylanionen in den letzten Jahren vereinzelt Anwendung in der organischen Synthese, beispielsweise in der Herstellung von Homoallylalkoholen, erlangt. Die einfachste Startmaterial hierfür stellte zunächst das Silylpentadiene **G** dar (Abbildung 76). Durch Deprotonierung und anschließender Umsetzung mit ausgewählten Aldehyden^[19] und Ketonen^[20] konnten nach erfolgter Aufarbeitung die entsprechenden Alkohole erhalten werden. Wesentlicher Nachteil war allerdings, dass es sich hierbei um nicht regioselektive Reaktionsführungen handelte. Bereits 1980 wiesen Seyferth *et al.* erstmals darauf hin, dass bei Verwendung des Lithiumsalzes von dem Silylpentadien **H**,^[21] in Anwesenheit von TiCl_4 ein Isomer regioselektiv gebildet werden kann.^[22] Basierend auf dieser Beobachtung sind in den darauf folgenden Jahren eine Vielzahl an unterschiedlich substituierten Silylpentadienen hergestellt worden.^[23] Die Modifikation der Pentadiene erfolgte dabei nahezu ausschließlich an der C2-Position und beschränkte sich auf Alkylsubstituenten. Im Gegensatz zu den symmetrisch aufgebauten Pentadienylanionen war es somit von besonderem Interesse, die Silylfunktionen stereo- und regioselektiv in die Pentadienide einzuführen. Erste Versuche diesbezüglich sind bereits durch Maruama *et al.* angestellt worden.^[24] Ausgehend von den Kalium-Pentadieniden, die vorzugsweise in der *U*-Konformation vorliegen, konnte nachgewiesen werden, dass die Reaktionen mit Silylchloriden bevorzugt an dem terminalen Kohlenstoffatom C5 des Pentadienylfragments

stattfinden, sodass nahezu ausschließlich das Regioisomer **H-5-*s-cis*** isoliert werden konnte (Abbildung 76). Einen entscheidenden Einfluss in Bezug auf der Regioselektivität haben hierbei die sterischen Eigenschaften des Restes, sodass für $R = 'Bu$ die größte Regioselektivität beobachtet werden kann. Je kleiner hingegen der Rest ist, desto größer wird der Anteil des Regioisomers **H-1-*s-trans***, welches durch Reaktion des Silylchlorids mit dem Pentadienylfragment an der C1-Position entsteht (Abbildung 76). Darüber hinaus konnte eine Isomerisierung zwischen **H-5-*s-cis*** und **H-5-*s-trans*** aufgrund der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen der $SiMe_3$ -Gruppe und dem C2-Substituenten unterbunden werden.

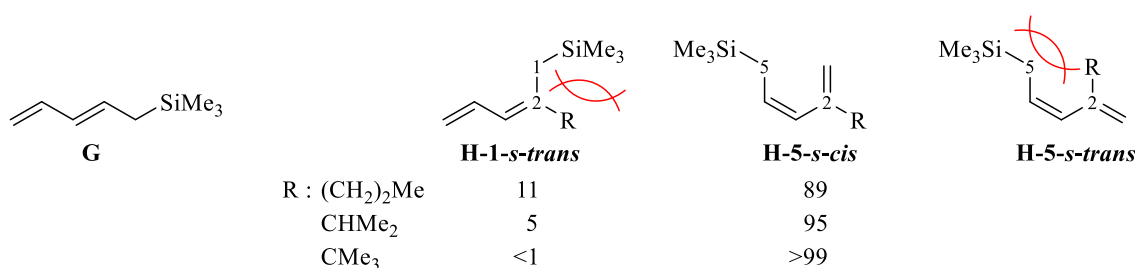


Abbildung 76. Regio- und Stereoselektivitäten der Silylpentadiene.

Nahezu unerforscht sind hingegen 1,3-Pentadiensysteme, die anstelle des Trimethylsilyls eine Aminosilylfunktion aufweisen. Die einzigen literaturbekannten Verbindungen stellen die von Layfield *et al.* kürzlich veröffentlichten Aminosilylpentadiene **I1-4** in der Abbildung 77 dar, die über mindestens eine neutrale Dialkylaminodimethylsilylgruppe verfügen.^[25a,25b]

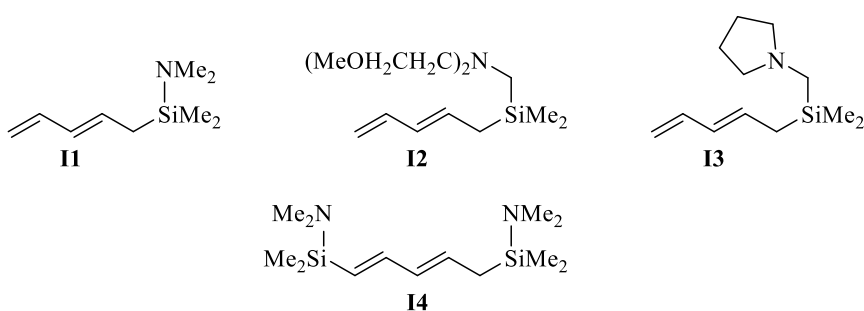
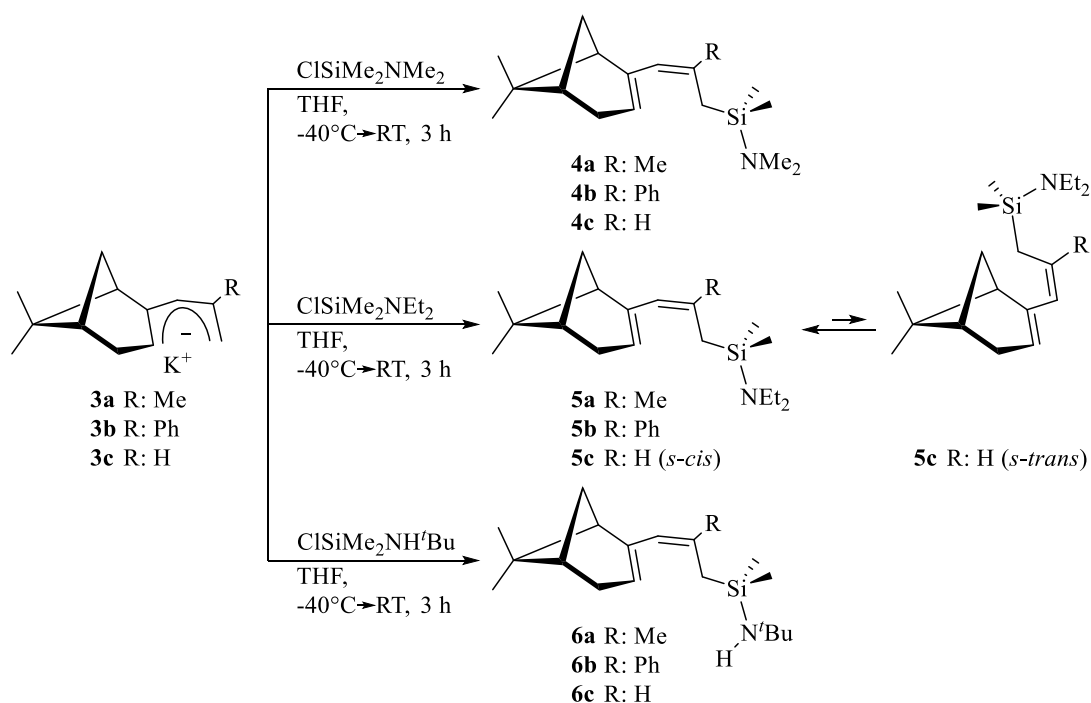


Abbildung 77. Aminosilylpentadiene.

Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Verbindungen ist erneut das einfachste Lithium-Pentadienid $Li^+C_5H_7^-$. Aussagen bezüglich der regio- und stereoselektiven Einführung der Silylreste können somit nicht getroffen werden. Demnach soll dies im Folgenden anhand der enantiomerenreinen Kalium-Pentadienide **3a-c** (Kapitel 3.2.1) eingehend untersucht werden.

6.2.2.2 Enantiomerenreine Aminosilylpentadiene

Zur Herstellung der enantiomerenreinen Aminosilylpentadiene werden die Kaliumsalze **3a-c** in THF gelöst vorgelegt und die dunkelroten bis braunen Lösungen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt (Schema 15).^[26] Durch die anschließende Zugabe der Aminodimethylsilylchloride $\text{ClSiMe}_2\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) und $\text{ClSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$ kommt es zu einer langsamen Entfärbung der Reaktionsgemische. Nach vollständiger Entfärbung wird das Kaliumchlorid mittels Filtration über Celite abgetrennt und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Die Aufreinigung dieser Verbindungen erfolgt ausschließlich durch Vakuumdestillation, da durch Säulenchromatographie (Silica) ein Si–N-Bindungsbruch hervorgerufen wird.



Schema 15. Darstellung der Dialkylaminosilylpentadiene **4a-c** und **5a-c** sowie der Monoalkylaminosilylpentadiene **6a-c**.

Bei den Aminosilylpentadienen handelt es sich jeweils um hochviskose Öle, sodass bei der Destillation Ölbadtemperaturen von $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie die Verwendung einer Heizpistole notwendig sind. Die Verbindungen **4a-c**, **5a-c** und **6a-c** werden in sehr guten Ausbeuten erhalten und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Erfolgt die Lagerung nicht unter Inertgas, können Zersetzungsreaktionen beobachtet werden, wobei sich die Öle gelb-braun verfärben. Die Charakterisierung der Aminosilylpentadiene erfolgt neben der Massenspektrometrie primär durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur. Zur Zuordnung aller Resonanzen und zur Bestimmung der vorliegenden

Konformationen werden ^1H - ^1H -NOESY-Experimente durchgeführt. Ausgewählte und ^1H -NMR Resonanzen sind in der Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22. ^1H -NMR Daten für die Aminosilylpentadiene **4a-c**, **5a-c** und **6a-c** in Benzol- d_6 bei 298 K [ppm].^[26]

	H1	H2	H3	H5
4a (<i>s-cis</i>)	1.91 (d) $J = 13.14$ Hz 1.85 (d) $J = 13.14$ Hz	–	5.63–5.58 (m)	5.55–5.50 (m)
4b (<i>s-cis</i>)	2.47–2.35 (m)	–	6.02–5.99 (m)	5.74–5.69 (m)
4c (<i>s-cis</i>)	1.90–1.83 (m)	5.51–5.42 (m)	5.81–5.78 ("dq") $J = 11.62$ Hz $J = 1.45$ Hz	5.62–5.57 (m)
5a (<i>s-cis</i>)	1.96 (d) $J = 13.14$ Hz 1.88 (d) $J = 13.14$ Hz	–	5.63–5.59 (m)	5.58–5.54 (m)
5b (<i>s-cis</i>)	2.48–2.32 (m)	–	5.98–5.95 (m)	5.78–5.71 (m)
5c (<i>s-cis</i>)	1.88 (ddd) $J = 8.97$ Hz $J = 5.05$ Hz $J = 1.38$ Hz	5.49 ("ddt") $J = 11.62$ Hz $J = 8.97$ Hz $J = 0.76$ Hz	5.83 ("dq") $J = 11.62$ Hz $J = 1.43$ Hz	5.63–5.59 (m)
5c (<i>s-trans</i>)	1.60 ("d") $J = 8.08$ Hz	5.69 (dt) $J = 15.92$ Hz $J = 7.96$ Hz	6.08 ("d") $J = 15.66$ Hz	5.39–5.36 (m)
6a (<i>s-cis</i>)	1.88 (brs)	–	5.62 ("s")	5.59 ("s")
6b (<i>s-cis</i>)	2.41 – 2.24	–	5.91–5.70	5.74–5.70
6c (<i>s-cis</i>)	1.89 („ddq“) $J = 10.51$ Hz $J = 9.03$ Hz $J = 1.45$ Hz	5.52 (dt) $J = 11.50$ Hz $J = 9.03$ Hz	5.85 ("dq") $J = 11.63$ Hz $J = 1.43$ Hz	5.67–5.62 (m)

Ähnlich wie bei der Trimethylsilylierung der unsymmetrisch substituierten Pentadienide erfolgt die Umsetzung der Kaliumsalze **3a-c** mit den Aminosilylchloriden regioselektiv. Unabhängig von den sterischen Eigenschaften der an der C2-Position befindlichen Reste (R = Me, Ph, H) finden die Funktionalisierungen an den terminalen Kohlenstoffatomen C1 der Pentadienylfragmente statt. Im ^1H -NMR Spektrum werden für die Protonen der Dimethylaminofunktion (NMe_2) jeweils breite Singuletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 2.41$ ppm (**4a**), 2.27 ppm (**4b**) und 2.42 ppm (**4c**) beobachtet. Für die Diethylaminofunktionen (NEt_2) können jeweils ein Quartett (2.69 bis 2.77 ppm) und Triplett (0.92 bis

0.97 ppm) nachgewiesen werden. Ausgehend von den Pentadiensystemen **6a-c** liegt für die *tert*-Butylgruppe des Amins eine deutliche Hochfeldschiebung vor (**6a**: $\delta = 1.12$ ppm, **6b**: $\delta = 1.15$ ppm, **6c**: $\delta = 1.01$ ppm). Für die ^1H -NMR Resonanzen der NH-Gruppen beobachtet man jeweils breite Singulets bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 0.69$ ppm (**6a**), 0.57 ppm (**6b**) und 0.50 ppm (**6c**). Die Dimethylsilyleinheiten (SiMe_2) werden bei chemischen Verschiebungen von *ca.* 0 ppm vorgefunden. Abhängig vom Substituenten an der C2-Position und der jeweils vorliegenden Aminofunktion können hierfür teilweise zwei Resonanzen beobachtet werden (**4b** und **5a-c**). Bei den Verbindungen **4b** und **5a-b** weisen diese ein 1 : 1 Verhältnis auf, sodass die Aufspaltung der Signale durch die unterschiedlichen räumlichen Umgebungen induziert wird. Somit handelt es sich hierbei um diastereotope Methylgruppen. Basierend auf ^1H - ^1H -NOESY-Experimenten liegen diese Verbindungen ausschließlich als *s-cis*-Konformere vor, in denen die Pentadiene *U*-Geometrien aufweisen. Bei dem Aminosilylpentadien **5c** können hingegen zwei Produkte nebeneinander nachgewiesen werden. Die Differenz der Retentionszeiten in der gaschromatographischen Untersuchung beläuft sich auf 0.12 min. Das Verhältnis dieser beiden Verbindungen liegt bei 1.85:1. Für das Nebenprodukt können NOESY Spektrum Fernkopplungen zwischen den olefinischen Protonen an den C3- und C5-Positionen beobachtet werden, während diese im Hauptprodukt zwischen den Protonen der Methylengruppe und dem an der C5-Position befindlichen Proton vorliegt (Schema 15). Demzufolge handelt es sich bei dem Hauptprodukt um das *s-cis*-, beim Nebenprodukt hingegen um das *s-trans*-Konformer. Untermuert wird diese Annahme durch die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten für die Protonen an den C2-Positionen. In dem *s-cis*-Konformer betragen diese 11.62 Hz und 8.97 Hz. Beide Kopplungskonstanten weisen darauf hin, dass die benachbarten Protonen an den C1- und C3-Positionen *cis* zueinander orientiert sind, wobei dies aber nur im Fall des *U*-Konformers realisierbar ist. Im *s-trans*-Konformer hingegen werden $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 15.92 Hz und 7.96 Hz beobachtet. Während Zweitgenannte dem an der C3-Position befindlichen Proton zugeordnet werden kann (*cis*-Kopplung), deutet erstgenannte auf eine *trans*-Kopplung hin. Die Protonen der Methylen-einheit C1 müssen folglich *trans*-ständig zu C2 sein. Mit Ausnahme der Verbindung **5c** liegt somit trotz des hohen sterischen Anspruchs der enantiomerenreinen, funktionalisierten Pentadiene regio- und stereoselektive Umsetzungen vor. Ausgehend von diesen Verbindungen sollen im Folgenden die Umsetzungen zu den entsprechenden Pentadieniden dargestellt werden.

6.2.2.3 Aminosilylpentadienide

Im Gegensatz zum großen Anwendungsbereich der s-Block Allylsilane in der organischen Chemie, beispielsweise in der Herstellung von γ -Laktonen^[27] und β -Alkyl-Alkoholen,^[28] wurde das Potential der s-Block Pentadienylsilane lange Zeit nicht erkannt. Neben der oben bereits erwähnten selektiven Reduktion von Carbonylfunktionen zu den entsprechenden Alkoholen beschränkt sich das Anwendungspotential bisher nur auf wenige weitere Beispiele.^[21,29a,29b] Zurückzuführen ist dieser wesentliche Unterschied allerdings nicht auf eine geringe Reaktivität der Alkalimetall-Silylpentadienide, sondern primär darauf, dass es bis jetzt nur wenigen Arbeitsgruppen gelungen ist, derartige Verbindungen selektiv herzustellen und zu isolieren. Die einzigen, strukturell vollständig charakterisierten Alkalimetall-Aminosilylpentadienide basieren auf den einfachen Aminosilylpentadienen **I1** und **I4** (Abbildung 77). Durch Metallierungsreaktionen mit einfachen Lithiumorganylen werden die Verbindungen **J1-3** erhalten (Abbildung 78).^[25a,25b] Eine Stabilisierung dieser Komplexe wird durch zusätzlich koordinierende Stickstoff-Donorliganden, wie dem pmdeta (**J1-2**) oder tmeda (**J3**) erzielt.

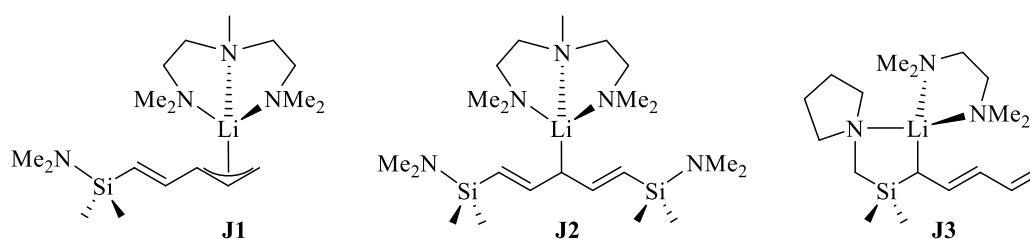
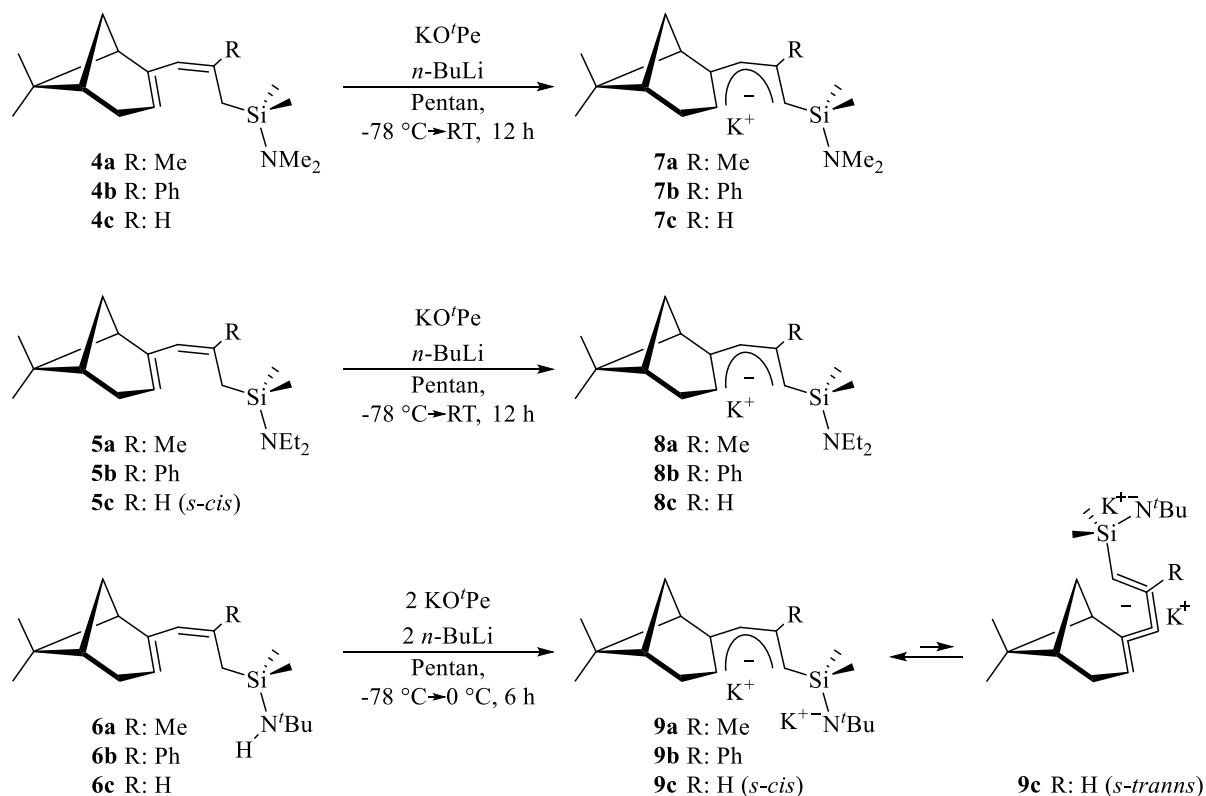


Abbildung 78. Strukturformeln von Lithium-Aminosilylpentadieniden.

Anhand dieser strukturell relativ einfach aufgebauten Verbindungen wird bereits ersichtlich, dass analog zu den unfunctionalisierten Pentadienylsystemen die Aminosilylpentadienide ebenfalls ein einzigartiges Koordinationsverhalten aufweisen können. Abhängig vom Silylierungsgrad kann eine η^3 - oder aber eine η^1 -Koordination des Pentadienylfragments erfolgen (**J1** und **J2**). Zudem kann durch die Flexibilität der jeweiligen Donorfunktionen der η^1 -Bindungsmodus sowohl durch das mittlere Kohlenstoffatom C3 ausgebildet werden (**J2**) als auch durch das terminale Kohlenstoffatom C1 (**J3**). Im Vergleich zu diesen achiralen Lithium-Aminosilylpentadieniden sollen im Folgenden die unter Kapitel 6.2.2.2 hergestellten Verbindungen **4a-c**, **5a-c** und **6a-c** zu den enantiomerenreinen Amino- beziehungsweise Amidosilylpentadieniden überführt und dessen Koordinationsverhalten eingehend untersucht werden.

6.2.2.4 Enantiomerenreine Amino- und Amidosilylpentadienide

Analog zu den unfunctionalisierten Pentadienen **3a-c** erfolgt die Metallierung der Aminosilylpentadiene mit der Schlosser-Base, bestehend aus KO^tPe und *n*-BuLi (Schema 16). Bei der Herstellung der Kalium-Aminosilylpentadienide **7a-c** und **8a-c** werden hierzu ein Äquivalent des Kalium-*tert*-pentoxids und *n*-Butyllithiums bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Hexan gelöst vorgelegt und mit den entsprechenden Pentadienen **4a-c** und **5a-c** versehen.^[26]



Schema 16. Darstellung der Kalium-Aminosilylpentadienide **7a-c**, **8a-c** und der Dikalium-Amidosilylpentadienide **9a-c**.

Das Reaktionsgemisch wird unter stetigem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der hierbei entstehende Feststoff wird anschließend durch Filtration isoliert und mit Pentan gewaschen. Bei den Umsetzungen der Aminosilylpentadiene **6a-c** müssen hingegen zwei Äquivalente des Metallierungsreagenzes eingesetzt werden, um sowohl die Pentadienfragmente als auch die NH-Gruppen zu deprotonieren. Die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von **6a** darf dabei nicht $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ übersteigen, da es ansonsten unter Ausbildung eines öligen, nicht isolierbaren Feststoffes zur Zersetzung des Produktes kommt. Die Charakterisierung der dianionischen Ligandensysteme **9a-c** erfolgt in dem Kapitel 6.2.3.4.

Die Verbindungen **7a-c** und **8a-c** werden als gelbe, äußerst pyrophore Feststoffe in sehr guten Ausbeuten erhalten und müssen unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert werden. Sie weisen

eine gute Löslichkeit in THF auf, während sie in aprotischen Lösungsmitteln wie Pentan und Hexan unlöslich sind. Aufgrund dieser erschwerten Löslichkeitsbedingungen ist es bisher nicht gelungen, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Die Charakterisierung der Kalium-Aminosilylpentadienide **7a-c** und **8a-c** erfolgt demzufolge anhand von ein- und zweidimensionalen NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die in deuteriertem THF bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind. Basierend auf den NOESY-Experimenten kann eindeutig bestätigt werden, dass die Pentadienylfragmente in Lösung größtenteils in der *U*-Konformation vorliegen. Wie bei den klassischen Kalium-Pentadieniden **3a-c** können zwischen den Protonen an den terminalen Kohlenstoffatomen C1 und C5 eine NOE-Fernkopplungen beobachtet werden. Einzige Ausnahmen stellen die an den C2-Positionen unsubstituierten Kalium-Aminosilylpentadienide **7c** und **8c** dar. In diesen beiden Verbindungen liegen zwei Produkte nebeneinander vor. Die Verhältnisse dieser belaufen sich auf 2.41 : 1 (**7c**) beziehungsweise 2.36 : 1 (**8c**). Zur eindeutigen Bestimmung der Nebenprodukte in **7c** und **8c** werden die ^1H -NMR Resonanzen und die dazugehörenden $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten der H2-Protonen näher betrachtet (Tabelle 23).

Tabelle 23. ^1H -NMR Daten der Verbindungen **7c** und **8c** in THF- d_8 bei 298 K [ppm].

	7c-U (<i>s-cis</i>)	7c-S (<i>s-cis</i>)	8c-U (<i>s-cis</i>)	8c-S (<i>s-cis</i>)
H1	3.18 (d)	2.67 (d)	3.21 (d)	2.69 (d)
	$J = 17.68 \text{ Hz (trans)}$	$J = 15.41 \text{ Hz (trans)}$	$J = 17.68 \text{ Hz (trans)}$	$J = 15.41 \text{ Hz (trans)}$
H2	6.22 (dd)	6.60 (dd)	6.25 (dd)	6.64 (dd)
	$J = 17.56 \text{ Hz (trans)}$	$J = 15.53 \text{ Hz (trans)}$	$J = 17.68 \text{ Hz (trans)}$	$J = 15.66 \text{ Hz (trans)}$
	$J = 9.22 \text{ Hz; cis}$	$J = 13.02 \text{ Hz (trans)}$	$J = 9.09 \text{ Hz (cis)}$	$J = 12.88 \text{ Hz (trans)}$
H3	3.47 (d)	4.38 (d)	3.47 (d)	4.36 (d)
	$J = 9.35 \text{ Hz (cis)}$	$J = 12.88 \text{ Hz (trans)}$	$J = 9.09 \text{ Hz (cis)}$	$J = 12.88 \text{ Hz (trans)}$

Für Verbindung **7c** erscheint diese als dd mit $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 15.53 Hz und 13.02 Hz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.60 \text{ ppm}$ (**8c**: $\delta = 6.64 \text{ ppm}$, dd, $^3J_{\text{HH}} = 15.66 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 12.88 \text{ Hz}$). Würden analog zu dem Aminosilylpentadien **5c** Rotationen um die C3–C4-Bindungen erfolgen, so entstünden die *s-trans*-Konformere (Abbildung 79). Demzufolge wäre eines der benachbarten Protonen *trans*-ständig (C1), während das andere *cis*-ständig (C3) zu dem an der C2-Position befindlichem Proton stünde. Die Kopplungskonstanten deuten allerdings darauf hin, dass beide Protonen *trans*-ständig zueinander orientiert sein müssen. Dies ist nur bei der Ausbildung der *S*-Konformere möglich. Im Hauptprodukt belaufen sich die Kopplungskonstanten hingegen auf 17.56 Hz und 9.22 Hz für **7c** sowie 17.68 Hz und 9.09 Hz für **8c**. Eines der benachbarten Protonen muss somit *trans*-ständig, das andere *cis*-ständig zu H2 sein. Folglich kann nur die *U*-Konformation der

Pentadienidfragmente vorliegen.

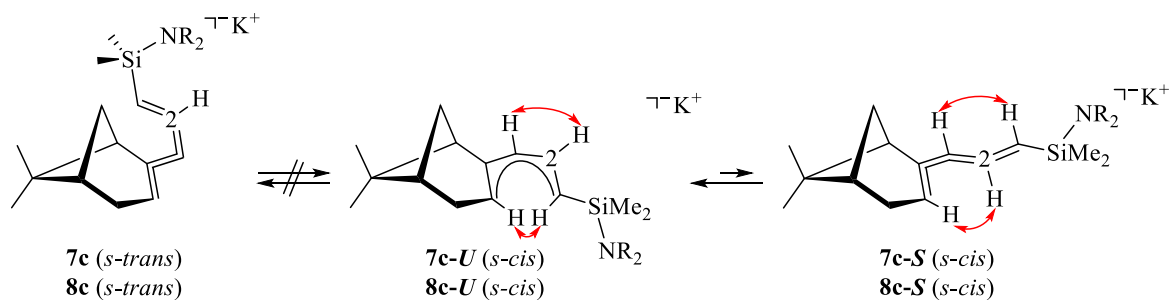


Abbildung 79. Konformere der Aminosilylpentadienide 7 und 8c.

Die jeweils vorzufindenden $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten befinden sich dabei in einem ähnlich Bereich wie in den wenigen literaturbekannten Pentadieniden.^[25b,30a,30b] Die Annahme, dass es sich bei den Nebenprodukten um die *S*-Konformere handelt, wird ebenfalls durch die jeweils vorliegenden NOE-Fernkopplungen bestätigt (Abbildung 80).

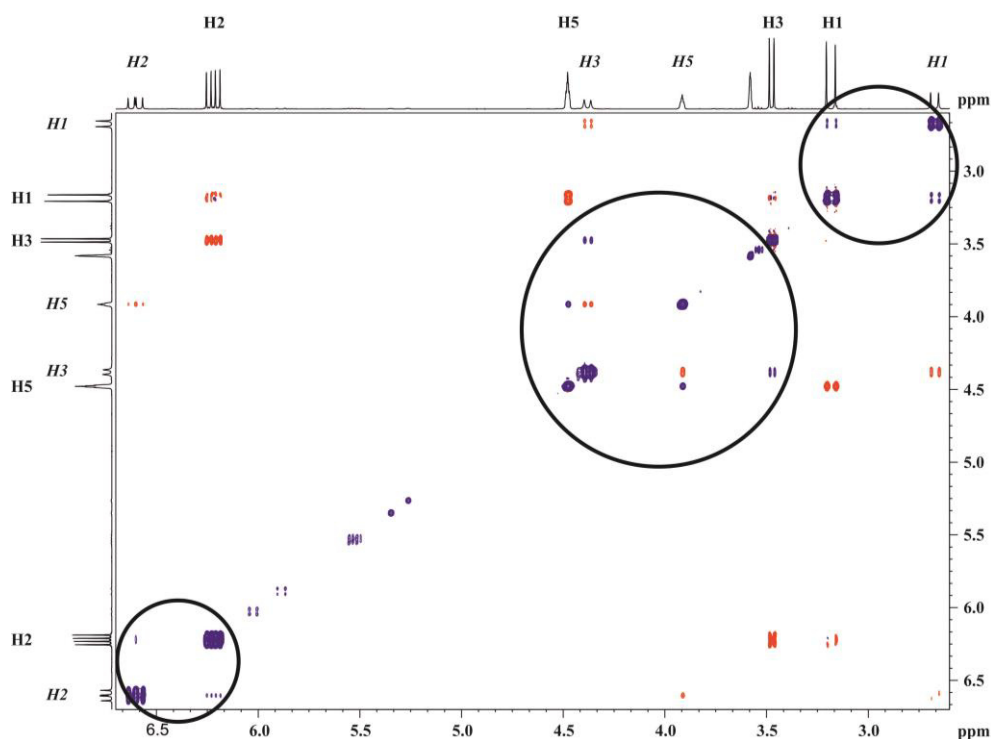


Abbildung 80. Teilausschnitt des NOESY-NMR Spektrums der Verbindung 7c, aufgenommen in THF- d_8 bei Raumtemperatur. Die kursive Schreibweise beschreibt das *S*-Konformer.

Hieraus wird ersichtlich, dass im Nebenprodukt NOE-Fernkopplungen zwischen den Protonen *H1* und *H3* sowie *H2* und *H5* vorliegen (Abbildung 79). In den *U*-Konformeren wird dagegen eine Wechselwirkung zwischen den Protonen *H1*–*H2*, *H2*–*H3* und *H1*–*H5* beobachtet. Durch das Vorliegen von Austauschpeaks zwischen den olefinischen Protonen

kann zudem von einem Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen ausgegangen werden, welches aber auf der Seite des *U*-Konformers liegt.

Da die Charakterisierung der Kalium-Aminosilylpentadienide nur durch NMR-Spektroskopie möglich ist, sind im Folgenden erneut 18-Krone-6-Ether-Komplexe hergestellt worden. Ausgehend von den Molekülstrukturen können Informationen bezüglich des bevorzugten Koordinationsverhaltens der funktionalisierten Pentadienide an die Kaliumatome erhalten werden.

6.2.2.5 18-Krone-6-Ether-Komplexe

Im Gegensatz zu den Pentadieniden **3a-c** können die Aminosilylpentadienide theoretisch über das Pentadienylfragment in unterschiedlichen Haptizitäten (η^5 , η^3 oder η^1) sowie über den zusätzlich vorhandenen N-Donorliganden im κ^1 -N-Bindungsmodus an das Kaliumkation koordinieren (Abbildung 81).

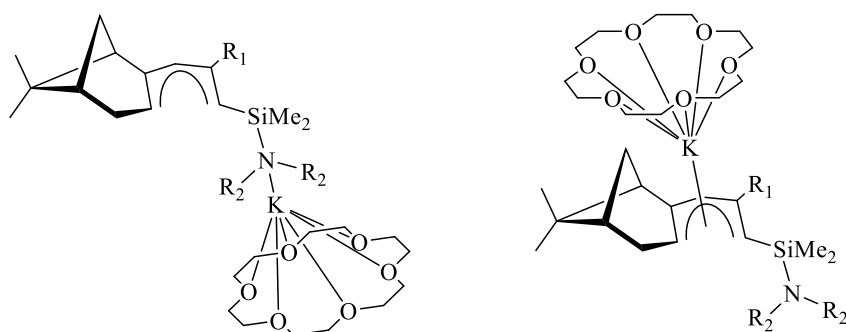


Abbildung 81. κ^1 -N- und η^5 -Bindungsmodus der Aminosilylpentadienide.

Zur Herstellung der 18-Krone-6-Ether-Komplexe wird der makrozyklische Ether jeweils in Toluol vorgelegt und diese konzentrierten Lösungen auf die Kalium-Aminosilylpentadienide **7a-c** und **8a-c** gegeben.^[26] Um die Polarität herabzusetzen, werden die roten Toluollösungen mit wenigen Tropfen an Pentan überschichtet. Die Aufbewahrung der Kristallisationsansätze erfolgt bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter einer Stickstoffatmosphäre. Bei Raumtemperatur können hingegen Zersetzungsreaktionen beobachtet werden, die durch Ausbildung eines blaugrauen Feststoffes erkennbar sind. Während für einen Großteil dieser Reaktionsansätze zähflüssige, nicht zu charakterisierende Öle entstanden sind, können für die Kaliumsalze **7b** und **8a** orangefarbene, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Die ORTEP-Darstellungen der Verbindungen **8a-18K6** und **7b-18K6** befinden sich mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln in den Abbildungen 82 und 83.

Die Verbindung **7b-18K6** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen sowie drei Toluolmolekülen in der asymmetrischen Einheit in der triklinen Raumgruppe $P1$. Die Verbindung **8a-18K6** hingegen kristallisiert mit nur einem Molekül in der asymmetrischen Einheit in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Unabhängig vom Rest an der C2-Position (Me *versus* Ph) liegen die beiden Pentadienylfragmente in der sogenannten U -Konformation vor. Allerdings kann nur in **8a-18K6** eine Koordination des Pentadienylanions an das Kaliumatom beobachtet werden. Identisch zu **3a-18K6** liegt der η^5 - U -Bindungsmodus vor. Demzufolge liegt auch in dieser Verbindung der kürzeste K–C Bindungsabstand für das mittlere Kohlenstoffatom C3 vor (3.0987(16) Å). Die übrigen K–C Bindungsabstände nehmen in Richtung der terminalen Kohlenstoffatome des Pentadienylfragments progressiv zu (K–C2 3.2871(15) Å, K–C4 3.1804(16) Å, K–C1 3.4812(16) Å, K–C5 3.2521(17) Å).

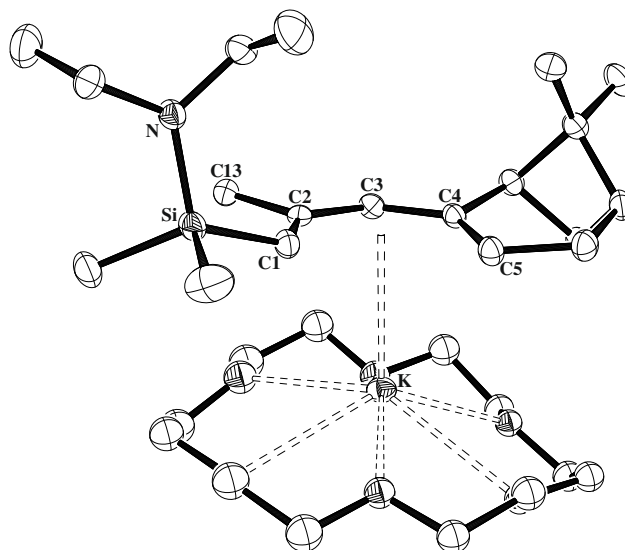


Abbildung 82. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **8a-18K6** mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]: K–O(18K6) 2.762(2)–3.116(4), K–C1 3.4812(16), K–C2 3.2871(15), K–C3 3.0987(16), K–C4 3.1804(16), K–C5 3.2521(17), C1–C2 1.397(2), C2–C3 1.406(2), C3–C4 1.438(2), C4–C5 1.366(2), C1⋯C5 3.325, C1–C2–C3 128.38(15), C2–C3–C4 130.84(14), C3–C4–C5 131.12(15).

Im Vergleich zum unfunktionalisierten 18-Krone-6-Ether-Komplex werden jedoch deutlich längere K–C1/C2 sowie kürzere K–C4/C5 Bindungsabstände gemessen (**3a-18K6**: K–C1 3.1693(18) Å, K–C2 3.1156(16) Å, K–C3 3.0923(16) Å, K–C4 3.2332(16) Å, K–C5 3.3063(18) Å). Zurückgeführt werden können diese Längenunterschiede primär auf die Funktionalisierung des Pentadienylfragments an der C1-Position durch die unterschiedlichen Aminosilylfunktion. Im Gegensatz hierzu erfolgt im 18-Krone-6-Ether-Komplex **7b-18K6** die Koordination des Aminosilylpentadienids **7b** an das Kaliumkation über das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe. Demzufolge liegt in der Molekülstruktur der in Abbildung 81

dargestellte κ^1 -N-Bindungsmodus vor. Hauptursache für diesen äußerst selten zu beobachtenden Bindungsmodus ist die an der C2-Position vorliegende Phenylgruppe. Intramolekularen Wechselwirkungen zwischen der Phenylgruppe und dem Kronenethermolekül verhindern dabei eine parallele Annäherung des Pentadienylfragments an das $[K(18K6)]^+$ -Kation und somit die Ausbildung des η^5 -U-Bindungsmodus.

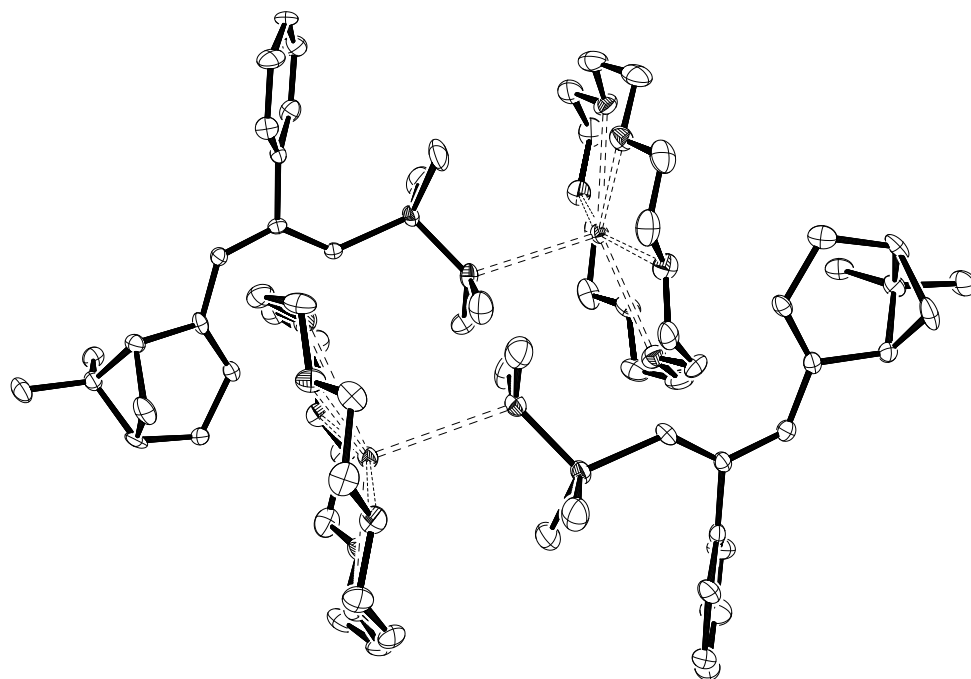


Abbildung 83. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **7b-18K6**. Der Übersicht halber ist nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet. Die drei Toluolmoleküle sind nicht dargestellt. Ausgewählten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]. K–O(18K6) 2.800(2)–2.883(3), K–N 2.962(3), C1–C2 1.402(4), C2–C3 1.391(5), C3–C4 1.444(5), C4–C5 1.356(5), C1...C5 3.309, C1–C2–C3 130.3(3), C2–C3–C4 130.0(3), C3–C4–C5 130.5(3). Molekül 2 K–O(18K6) 2.785(2)–2.892(2), K–N 2.986(3), C1–C2 1.384(5), C2–C3 1.412(5), C3–C4 1.426(3), C4–C5 1.353(5), C1...C5 3.307, C1–C2–C3 128.9(3), C2–C3–C4 130.8(3), C3–C4–C5 130.9(3).

Interessanterweise kann zwischen den beiden unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit die Bildung eines intermolekularen Ionenpaars zwischen dem Pentadienylanion und $[K(18K6)]^+$ beobachtet werden. Diese Besonderheit trägt ebenfalls maßgeblich zur Stabilisierung des ungewöhnlichen κ^1 -N-Bindungsmodus bei. Die Kronenethermoleküle ordnen sich hierbei nahezu orthogonal zu den offenen Seiten des Pentadienyls **7b**, zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen C1 und C5, an. Der kürzeste intermolekulare Kontakt zwischen den Pentadienylkohlenstoffatomen und dem Kronenether beläuft sich auf 3.586(5) Å. Eine direkte geometrische Konsequenz dessen ist, dass die beiden Dimethylaminofunktionen zueinander zeigen, während die Methylgruppen der Silyleinheiten in entgegengesetzte Richtung orientiert sind.

Neben der Röntgenstrukturanalyse sind beide Verbindungen NMR-spektroskopisch in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur untersucht worden. In der Verbindung **8a-18K6** sind im Vergleich zu **3a-18K6** keine nennenswerten Unterschiede in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zu beobachten. Somit liegt das Pentadienid **8a** auch in Lösung ausschließlich im η^5 -*U*-Bindungsmodus vor. Bei dem Komplex **7b-18K6** können hingegen mindestens zwei Spezies nebeneinander nachgewiesen werden, die in einem Verhältnis von 3 : 1 vorliegen. Aufgrund der zahlreichen Überlagerungen der Resonanzen ist eine genaue Zuordnung dieser nur bedingt möglich. Lediglich die olefinischen Protonen des Pentadienyls **7b** und die der beiden $\text{SiMe}_2\text{NMe}_2$ -Gruppen lassen sich dabei eindeutig bestimmen. In beiden Spezies liegt für den Pentadienylliganden die *U*-Konformation vor. Ein Indiz hierfür sind die starken NOE-Fernkopplungen zwischen den Protonen der terminalen Kohlenstoffatome C1 und C5. Deutliche Unterschiede sind jedoch bezüglich der NOE-Wechselwirkungen zwischen den 18-Krone-6-Ether-Molekülen und den olefinischen Protonen zu verzeichnen (Abbildung 84). Im Hauptprodukt liegt eine starke NOE-Fernkopplung zwischen den Methylprotonen der beiden Silylgruppen und den Methylenprotonen des 18-Krone-6-Ethers sowie schwache NOE-Fernkopplungen zu den beiden olefinischen Protonen H1 und H3 vor.

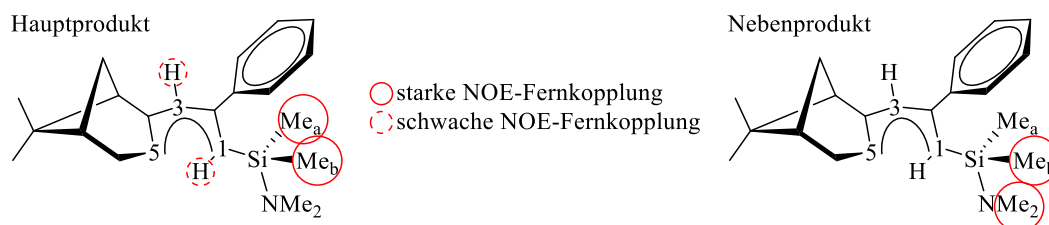


Abbildung 84. NOE-Fernkopplungen von **7b-18K6** im Hauptprodukt (links) und in dem Nebenprodukt (rechts).

Da zwischen den Protonen der Dimethylaminofunktion und dem Kronenether keine NOE-Fernkopplungen zu beobachten sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich diese entgegen des $[\text{K}(18\text{K6})]^+$ -Kations orientiert. Ähnlich wie in der Molekülstruktur von **8a-18K6** erfolgt die Koordination des Pentadienyl-Liganden **7b** daher von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bicyklus an das Metallatom. Im Nebenprodukt werden indes ausschließlich starke NOE-Fernkopplungen zwischen den Protonen des 18-Krone-6-Ethers und den Methylprotonen der Dimethylaminofunktion sowie Me_b beobachtet (Abbildung 84). Eine Wechselwirkung mit den olefinischen Protonen liegt hingegen nicht vor. Identisch zur Molekülstruktur erfolgt die Koordination des Pentadienyl-Liganden somit über das Stickstoffatom im κ^1 -N-Bindungsmodus.

6.2.3 Modifikation des Metallatoms

In Abhängigkeit vom Metallatom und der Donorfunktion D sind in den letzten Jahren eine Vielzahl an homogenen Katalysatorsystemen hergestellt und auf ihre katalytischen Aktivitäten untersucht worden. Primär haben die *Constrained Geometry* Komplexe in der Homopolymerisation von Ethen sowie der Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen Anwendung gefunden. Hierzu sind nahezu ausschließlich CGCs basierend auf der 4 Gruppe, insbesondere Titan und Zirkonium, eingesetzt worden, die über eine anionische Donorfunktion, vorzugsweise einer Amidofunktion, verfügen. Ausgehend von dem ersten durch Okuda *et al.* veröffentlichten Titan *Constrained Geometry* Komplex^[7] wuchs das Interesse an dieser Verbindungsklasse dermaßen, sodass die beiden Chemiegroßkonzerne Exxon^[31a-c] und Dow Chemical^[32a,32b] Ende des 20. Jahrhunderts bereits eine Vielzahl an Patenten diesbezüglich anmeldeten. Im Vergleich zu den klassischen Metallocenkatalysatoren besitzen die CGCs eine deutlich größere aktive Seite und ein Lewis-azideres Metallatom. Demnach sind sie dazu befähigt, aromatische Olefine wie das Styrol^[33a,33b], lineare α -Olefine unterschiedlichster Kettenlängen ((C₄-C₁₀)^[31c,32a,32b] und (C₁₀-C₁₈)^[34]), aber auch sterisch anspruchsvolle, zyklische Monomere^[35a,35b] zu polymeren Materialien mit einzigartigen Materialeigenschaften selektiv umzusetzen. Der derzeitige Kenntnisstand über die Gruppe-4-Polymerisations-Katalysatoren ist in dem von Waymouth *et al.* publizierten Übersichtartikel zusammengefasst.^[36] Aufgrund der einzigartigen katalytischen Eigenschaften sind die Gruppe-4-CGCs in den letzten Jahren ebenfalls verstärkt im Bereich der Hydrofunktionalisierung von ungesättigten Molekülen, wie der Hydroborierung von Alkenen,^[37a,37b] der Hydrierung von Iminen^[38a,38b] und der Hydroaminierung von Alkinen^[39a,39b] eingesetzt worden. Ausgewählte Katalysatorsysteme hierfür sind in der Abbildung 85 schematisch dargestellt.

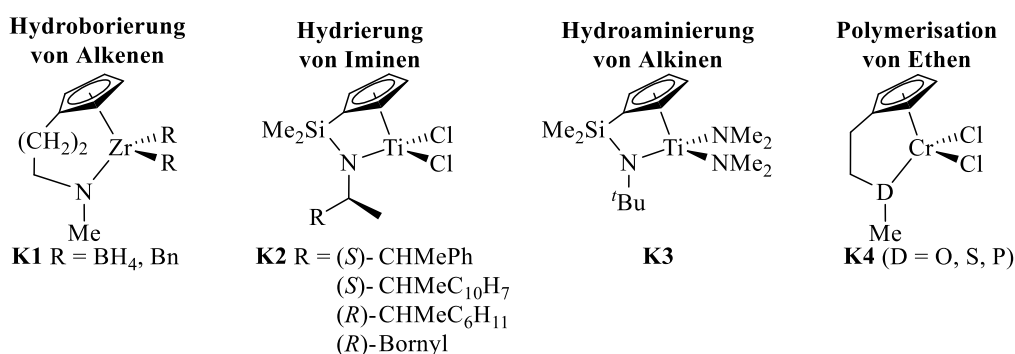


Abbildung 85. *Constrained Geometry Catalysts* für die homogene Katalyse.

In jüngster Zeit sind zudem vermehrt *CGCs* mit neutralen Donorfunktionen auf ihre katalytischen Aktivitäten untersucht worden.^[40a–d] In diesem Zusammenhang besonders hervorzuheben sind die zahlreichen Arbeiten von Jolly *et al.*, die sich primär auf Chrom(III)-Spezies des Typs **K4** beziehen und die zur Polymerisation von beispielsweise Ethen befähigt sind.^[41a,41b]

Der Einsatz von *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Komplexen in der homogenen Katalyse hat in den letzten Jahren ebenfalls einen immensen Aufschwung erlebt. Neben der Polymerisation von α -Olefinen, Styrol, Butadienen sowie polaren Monomeren werden diese *CGCs* bevorzugt zur Hydrofunktionalisierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt.^[8a] Ausgewählte Katalysatorsysteme hierzu sind der Abbildung 86 dargestellt.

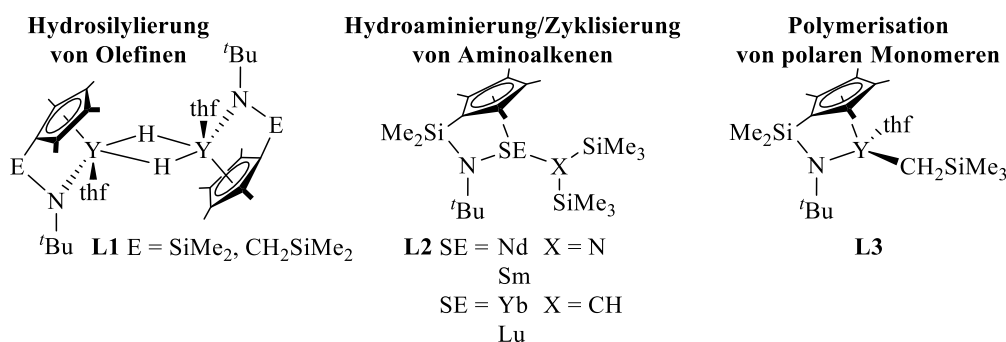


Abbildung 86 *Constrained Geometry Catalysts* basierend auf Seltenerdmetallen.

Zahlreiche von Marks *et al.* publizierten wissenschaftlichen Arbeiten belegen darüber hinaus, dass sowohl Hydroaminierung-/Zyklisierungen von Aminoalkenen als auch Hydrophosphinierung-/Zyklisierungen von Phosphinoalkenen unter Verwendung von ausgewählten Seltenerdmetall-Verbindungen, wie beispielsweise den Komplexen **L2** (Abbildung 86), katalysiert werden können.^[42a–d] Im Vergleich zu den klassischen Seltenerdmetall-Metallocenen [(C₅Me₅)₂SE(CH{TMS})₂] und [Me₂Si(C₅Me₄)₂SE(CH{TMS})₂]^[43] kann dabei eine deutlich erhöhte katalytische Aktivität beobachtet werden. Eine Zusammenfassung dieser Verbindungsklasse geben die von Okuda *et al.* in den Jahren 2002 und 2003 erschienen Übersichtsartikel.^[44a,44b]

Ausgehend von den unter Kapitel 6.2.2.4 hergestellten Kalium-Aminosilylpentadieniden sollen im Folgenden offene *Constrained Geometry* Komplexe synthetisiert werden. Basierend auf den monoanionischen Aminosilylpentadieniden **7a–c** und **8a–c** liegt der primäre Fokus dabei auf der Synthese von Übergangsmetall-Verbindungen, während die dianionischen Amidosilylpentadienide **9a–c** ausschließlich mit ausgewählten Seltenerdmetallorganylen umgesetzt werden sollen (siehe Kapitel 6.2.3.3).

6.2.3.1 Offene *Constrained Geometry* Zirkonium-Komplexe

Ausgehend von den enantiomerenreinen, halboffenen Trozircen-Addukten (Kapitel 3.7.2) konnte bereits eindrucksvoll gezeigt werden, dass die Zirkoniumatome über eine ausgesprochen hohe Lewis-Azidität verfügen. Die zusätzliche Koordination von den Zweielektronen-Donorliganden Trimethylphosphin und *tert*-Butylisonitril konnte sowohl anhand von Molekülstrukturen als auch durch NMR-Spektroskopie eindeutig bestätigt werden. Da das Phosphin beziehungsweise das Isonitril extern zu den Reaktionslösungen hinzugegeben worden ist, soll diese Verbindungsklasse im Folgenden als intermolekulare, halboffene Trozircen-Addukte bezeichnet werden (**M1**, Abbildung 87). Ausgehend von den Kalium-Aminosilylpentadieniden **7a-c** und **8a-c** sollte demzufolge unter simultaner Koordination des Cycloheptatrienyl-Liganden, der Pentadienyleinheit und der neutralen Aminofunktion die Bildung eines Adduktes **M2** erstmals möglich sein.

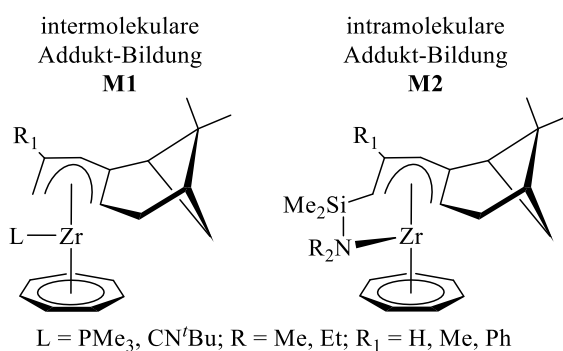


Abbildung 87. Inter- und intramolekulare, halboffene Trozircen-Addukte.

Zur Herstellung der intramolekularen, halboffenen Trozircen-Addukte **M2** werden die an der C2-Position phenylierten Kaliumsalze **7b** und **8b** sowie die unsubstituierten Kalium-Aminosilylpentadienide **7c** und **8c** mit einem Äquivalent des $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})]$ -Komplexes für 2 h in THF zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des Kaliumchlorids und des Lösungsmittels werden die Rückstände mit Pentan extrahiert und die dunkelroten Lösungen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Selbst nach mehrmonatiger Lagerung ist es jedoch nicht gelungen, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu isolieren. Aufgrund der Vielzahl an Überlappungen der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen ist auf die genaue Zuordnung dieser verzichtet worden. Hervorgerufen durch die hemilabilen Eigenschaften der Aminofunktionen ist somit die Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen den Zirkoniumverbindungen **M1-Zr** und **M2-Zr** wahrscheinlich (Abbildung 88).

Im Folgenden sind die Kristallisationsansätze mit einem Überschuss an Trimethylphosphin

versetzt worden. Hierbei erfolgt ein sofortiger Farbwechsel der Reaktionslösungen von rot nach orange. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisieren die Verbindungen **7b-Zr-PMe₃**, **7c-Zr-PMe₃**, **8b-Zr-PMe₃** und **8c-Zr-PMe₃** innerhalb von wenigen Stunden in moderaten bis guten Ausbeuten aus (Abbildung 88).^[26] Die Molekülstrukturen der intermolekularen, halboffenen Troziren-Addukte **7b-** und **8b-Zr-PMe₃** befinden sich mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln in den Abbildungen 89 und 90, während die von **7c-** und **8c-Zr-PMe₃** der Abbildung 91 entnommen werden können.

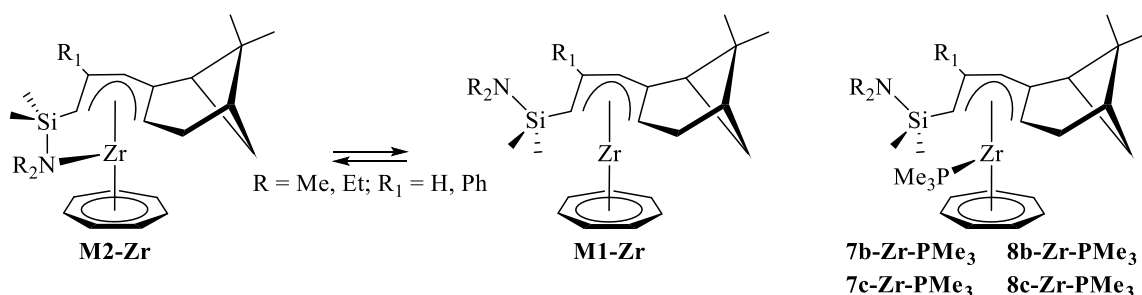


Abbildung 88. Gleichgewicht zwischen dem intramolekularen, halboffenen Trozircen-Addukt **M2-Zr** und dem halboffenen Trozircen **M1-Zr** (links). Intermolekulare, halboffene Trozircen-PMe₃-Addukte.

Basierend auf den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen wird ersichtlich, dass es erneut zur Ausbildung intermolekularer Trozircen-PMe₃-Addukte kommt. Anstelle der erhofften Koordination der Aminofunktionen bindet ausschließlich PMe₃ an die Zirkoniumatome. Zurückgeführt werden kann dieses Verhalten auf die wesentlich geringere Donorstärke der NMe₂- und NEt₂-Funktionen im Vergleich zum Phosphin. Mit Ausnahme von **8c-Zr-PMe₃** kristallisieren die Verbindungen in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit jeweils einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Für **8c-Zr-PMe₃** wird dagegen die orthorhombische Raumgruppe $C222_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, vorgefunden. Aufgrund der sterischen Gegebenheiten der C2-Substituenten können für die jeweiligen Aminosilylhenkel unterschiedliche Orientierungen beobachtet werden. Um intramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Phenylrest und der SiMe₂-Einheit in den Verbindungen **7b-Zr-PMe₃** und **8b-Zr-PMe₃** zu minimieren, muss sich die gesamte Dialkylaminosilyleinheit oberhalb der durch die Kohlenstoffatome C1 bis C5 definierten Pentadienylebene befinden. Die Winkel zwischen den Siliziumatomen und der mittleren Ebenen belaufen sich auf $\alpha_{\text{Si}} = -11.3\text{ }^{\circ}$ für **7b-Zr-PMe₃** und $\alpha_{\text{Si}} = -12.3\text{ }^{\circ}$ für **8b-Zr-PMe₃**, während für die C(2)–C(1)–Si–N-Torsionswinkel Werte von $-41.3(3)\text{ }^{\circ}$ (**7b-Zr-PMe₃**) beziehungsweise $-41.9(2)\text{ }^{\circ}$ (**8b-Zr-PMe₃**) erhalten werden. Im Vergleich dazu befinden sich die Si-Atome in **7c-Zr-PMe₃** und **8c-Zr-PMe₃** nahezu innerhalb der Pentadienylebenen (**7c-**

Zr-PMe₃: $\alpha_{\text{Si}} = 0.3^\circ$, **8c-Zr-PMe₃**: $\alpha_{\text{Si}} = 2.8^\circ$, wodurch deutlich größere C(2)–C(1)–Si–N-Torsionswinkel von $164.53(2)^\circ$ und $161.3(2)^\circ$ resultieren.

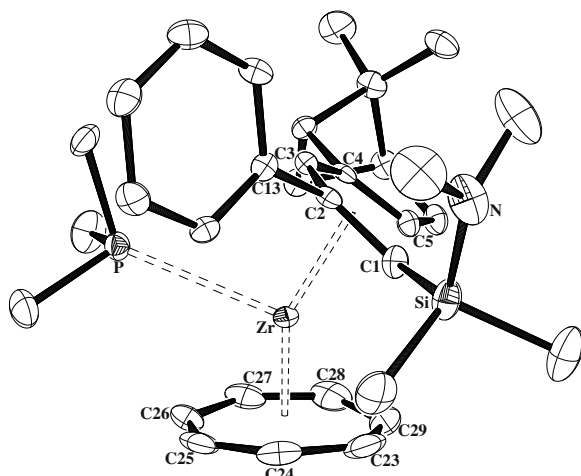


Abbildung 89. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **7b-Zr-PMe₃** mit ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)···C(5) 3.25, C(1)–Zr 2.683(3), C(2)–Zr 2.592(3), C(3)–Zr 2.472(3), C(4)–Zr 2.622(3), C(5)–Zr 2.755(3), C(av.)–Zr 2.625±0.106, P–Zr 2.8477(8), Pd_L–Zr 2.13, CHT_c–Zr 1.77, C(2)–C(1)–Si 126.1(2), C(1)–Si–N 110.4(1).

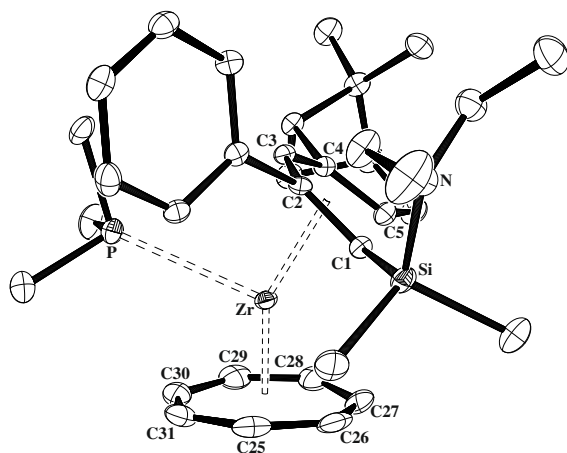


Abbildung 90. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **7c-Zr-PMe₃** mit ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)···C(5) 3.25, C(1)–Zr 2.665(2), C(2)–Zr 2.590(2), C(3)–Zr 2.480(2), C(4)–Zr 2.626(2), C(5)–Zr 2.777(3), C(av.)–Zr 2.628±0.108, P–Zr 2.8513(7), Pd_L–Zr 2.14, CHT_c–Zr 1.77, C(2)–C(1)–Si 125.4(2), C(1)–Si–N 109.4(1).

Um den Einfluss der an den C1-Positionen unterschiedlich substituierten Pentadienyl-Liganden auf das Koordinationsverhalten in den intermolekularen, halboffenen Trozircen-PMe₃-Addukten beurteilen zu können, sind in den Tabellen 24 und 25 ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des halboffenen Trozircens **3c-Zr** und der halboffenen Trozircen-PMe₃-Addukte **3c-Zr-PMe₃**, **7c-Zr-PMe₃** und **8c-Zr-PMe₃** gegenübergestellt. Der kürzeste Abstand zwischen dem Zirkoniumatom und den Pentadienyl-Kohlenstoffatomen wird stets für die mittleren C3-Atome vorgefunden. Mit 2.492(2) Å für **7c-Zr-PMe₃** und 2.484(3) Å für **7c-Zr-PMe₃** sind diese Bindungslängen um mindestens 0.2 Å kürzer als zu den terminalen C5-Atomen. Im Vergleich zu den halboffenen Trozircenen **3c-Zr** und **3c-Zr-PMe₃** liegen diese Abstände in einem ähnlichen Längenbereich. Gleiche Beobachtungen treffen für die Bindungsabstände der Cycloheptatrienyl-Kohlenstoffe und der Phosphoratome zu den Zirkoniumatomen zu. Somit besitzen die zusätzlich eingeführten Aminosilylhenkel

einen nur vernachlässigbaren Einfluss auf die Bindungseigenschaften innerhalb der halboffenen Trozircene-Addukte.

Tabelle 24. Ausgewählte Bindungslängen [Å] des halboffenen Trozircens **3c-Zr** und den PMe_3 -Addukten **3c-**, **7c-**, **8c-Zr-PMe₃**.

	3c-Zr	3c-Zr-PMe₃	7c-Zr-PMe₃	8c-Zr-PMe₃
P–Zr	–	2.8360(9), 2.8355(9)	2.8291(5)	2.8361(8)
Zr–C1	2.586(2)	2.642(4), 2.632(4)	2.655(2)	2.669(3)
Zr–C2	2.476(2)	2.551(3), 2.545(3)	2.557(2)	2.549(3)
Zr–C3	2.420(2)	2.487(3), 2.486(3)	2.492(2)	2.484(3)
Zr–C4	2.547(1)	2.619(4), 2.618(4)	2.6310(19)	2.622(3)
Zr–C5	2.630(2)	2.717(4), 2.702(4)	2.7235(19)	2.729(3)
Zr–C(av.CHT)	2.352±0.019	2.406±0.021, 2.410±0.022	2.412±0.022	2.406±0.022
Pdl _{pl} –Zr	2.01	2.09, 2.08	2.09	2.09
CHT _{pl} –Zr	1.69	1.77, 1.78	1.78	1.77

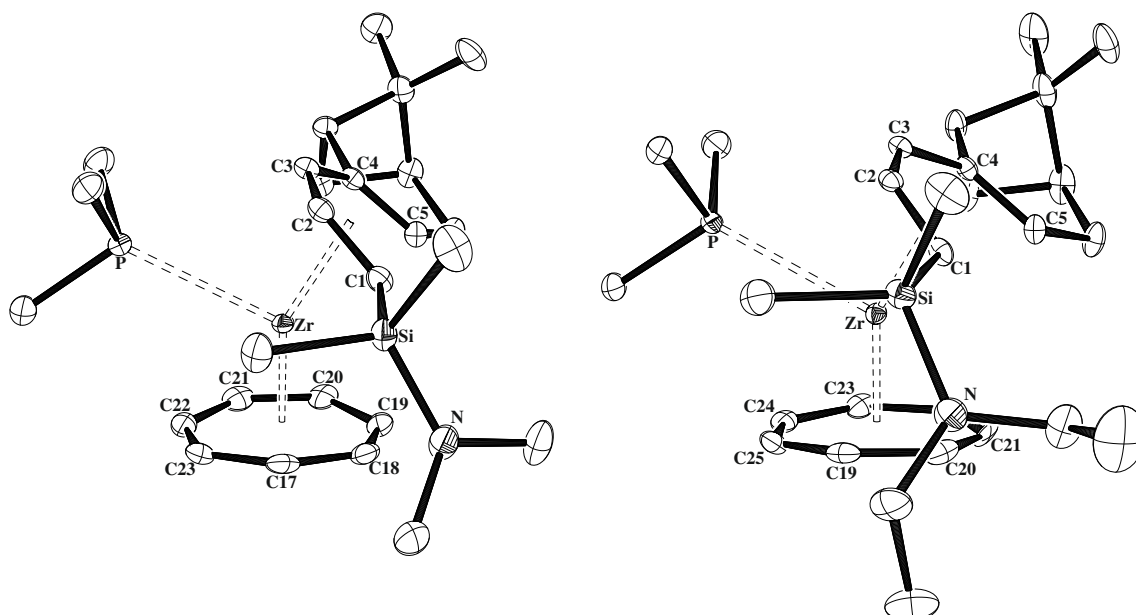


Abbildung 91. ORTEP-Darstellungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **7c-Zr-PMe₃** (links) und **8c-Zr-PMe₃** (rechts).

Während für die koordinierenden Liganden (CHT und Pdl) nahezu identische Bindungslängen zu verzeichnen sind, werden allerdings sowohl durch das zusätzlich eingeführte PMe_3 -Molekül als auch durch die Aminosilylfunktionen gravierende Unterschiede in den Anordnungen dieser zueinander beobachtet. Um den Einfluss auf die geometrischen Gegebenheiten der einzelnen Liganden beurteilen zu können, sind zunächst neben dem Kippwinkel α_{pl} , die in der Tabelle 25 aufgeführten Winkel β , γ und δ definiert worden. Unabhängig von der Koordinationszahl des Zirkoniumatoms und den Substituenten an den C1- und C2-Positionen der Pentadienylfragmente sind die beiden Ligandenebenen zueinander

geneigt. Hervorgerufen wird diese Abwinklung im Wesentlichen durch die elektronischen Wechselwirkungen zwischen der C(3)–H Bindung, an der sich die negative Ladung des Pentadienyl-Liganden primär aufhält, und dem d_z^2 -Orbitals des Zirkoniumatoms. Die von Tamm *et al.* durchgeführten DFT-Berechnungen am halboffenen Trozircen $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\eta^5\text{-2,4-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5)]$ belegen eindeutig, dass das d_z^2 -Orbital, bei dem es sich um das LUMO handelt, nicht symmetrisch um das Zirkoniumatom verteilt ist, sondern verstärkt in Richtung der C(3)–H Bindung zeigt.^[45]

Tabelle 25. Ausgewählte Bindungswinkel [°] der halboffenen Trozircene **3b-Zr** und **3c-Zr** sowie der halboffenen Trozircen-Addukte **3b/c-Zr-PMe₃**, **7b/c-PMe₃** und **8b/c-PMe₃**.

	α_{pl}	β	γ	δ	
3b-Zr	13, 28	–	–	177, 164	
3c-Zr	24	–	–	166	
3b-Zr-PMe₃	44	98	113	148	
3c-Zr-PMe₃	42, 42	96, 96	116, 116	148, 148	
7b-Zr-PMe₃	40	98	112	150	
7c-Zr-PMe₃	42	96	116	148	
8b-Zr-PMe₃	39	98	112	150	
8c-Zr-PMe₃	41	95	116	149	

Das Maß des Kippwinkels wird jedoch auch signifikant durch die Anzahl der koordinierenden Liganden beeinflusst. Die zusätzliche Anlagerung des Trimethylphosphins, welche aufgrund der oben genannten elektronischen Gegebenheiten stets entgegen der terminalen Kohlenstoffatome C1 und C5 der Pentadienylfragmente erfolgt, bewirkt eine deutlich stärkere Abwinklung der beiden Ligandenebenen. Zur Veranschaulichung dieser Beobachtung sind in der Abbildung 92 die Kalottenmodelle der Verbindungen **3c-Zr**, **3c-Zr-PMe₃** und **7c-Zr-PMe₃** dargestellt. In den halboffenen Trozircenen **3b-Zr** und **3c-Zr** liegen die Kippwinkel zwischen 13 ° und 24 °, während diese in den PMe₃-Addukten mindestens um 15 ° größer sind. Eine direkte geometrische Konsequenz dessen ist die deutliche Abnahme des δ -Winkels (Tabelle 25). Die Winkel β und γ unterscheiden sich in den halboffenen Trozircen-PMe₃-Addukten aber nur geringfügig voneinander. Hervorgerufen wird dies erneut durch die C2-Substituenten der Pentadienide und weniger durch die Aminosilylhenkel. Aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des Phenylsubstituenten ist das Phosphin in den Verbindungen **3b-Zr-PMe₃**, **7-Zr-PMe₃** und **8b-Zr-PMe₃** zwischen 3 ° und 4 ° stärker in Richtung der Cycloheptatrienyl-Liganden geneigt. Die Einführung der Aminosilylhenkel und die sterischen Eigenschaften der C2-Substituenten spielen somit nur eine untergeordnete Rolle in Bezug auf das Koordinationsverhalten innerhalb der halboffenen Trozircene. Maßgeblich für die

geometrischen Anordnungen der Liganden zueinander ist somit nahezu ausschließlich der zusätzlich koordinierende Zweielektronen-Donorligand PMe_3 .

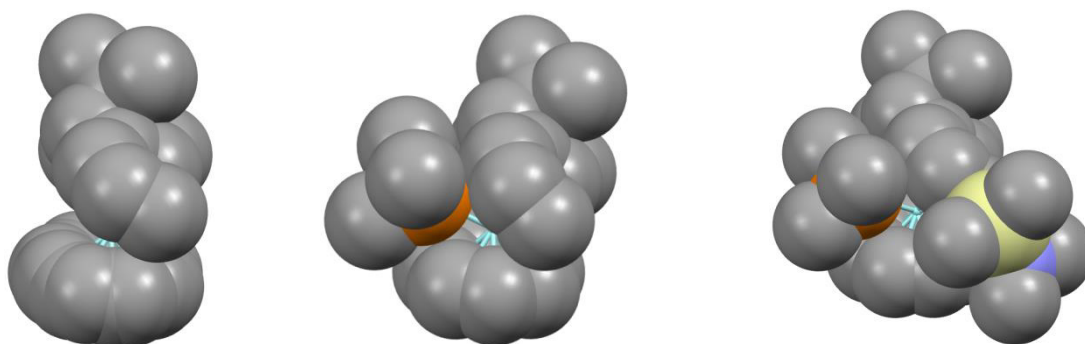
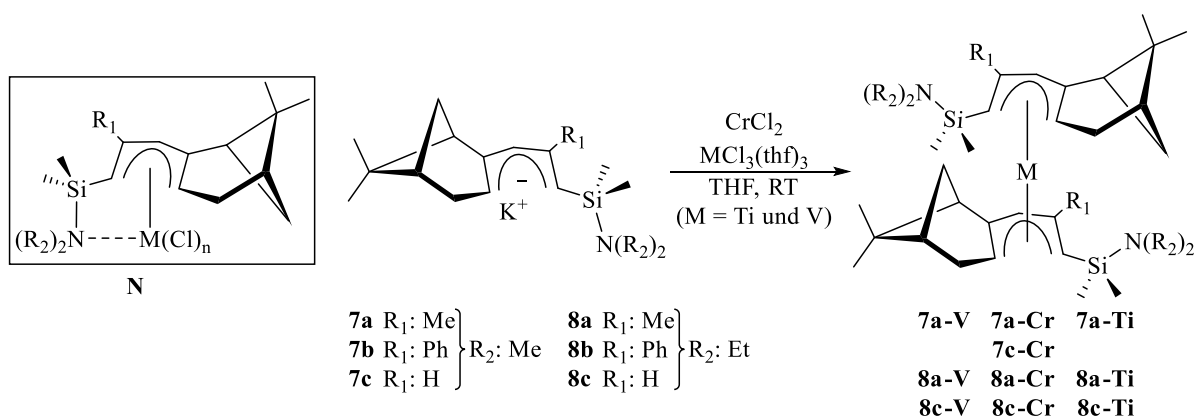


Abbildung 92. Kalottenmodelle von **3c-Zr** (links), **3c-Zr-PMe₃** (mitte) und **7c-Zr-PMe₃** (rechts).

6.2.3.2 Offene *Constrained Geometry* Übergangsmetall-Komplexe (Ti, V, Cr)

Zur Herstellung der offenen *Constrained Geometry* Übergangsmetall-Komplexe des Typs **N** (Schema 17) werden die Kalium-Aminosilylpentadienide **7a-c** und **8a-c** stöchiometrisch mit $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$, $\text{TiCl}_3(\text{thf})_3$ und CrCl_2 in trockenem THF umgesetzt. Es entstehen hierbei jeweils grüne Suspensionen, die für 4 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum, werden die Rückstände in Hexan gelöst. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus konzentrierten Hexanlösungen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ isoliert werden.



Schema 17. Synthese der offene Übergangsmetall-Metallocene.

Anhand der Molekülstrukturen zeigte sich jedoch, dass sich ausschließlich offene Metallocene gebildet haben. Berücksichtigt man dies bei den Reaktionsansätzen so können die Verbindungen **7a-**, **8a-**, **8c-V** und **7a-**, **7c-**, **8a-**, **8c-Cr** in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden.^[26] Bei den offenen Titanocenen **7a-**, **8a-** und **8c-Ti** belaufen sich die Ausbeuten hingegen nur auf wenige Milligramm, da bei den Aufarbeitungen mehrere

Umkristallisationen notwendig sind. Die Reduktion der dreiwertigen Metallchloride wird dabei durch ein Äq. des Kaliumsalzes initiiert. Als Nebenprodukt entsteht das Kupplungsprodukt zweier Liganden, welches entgegen der Literatur jedoch nicht durch Sublimation entfernt werden konnte.^[46] Da es sich um äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen handelt, erfolgt die Aufbewahrung unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur. Sie sind durch eine sehr gute Löslichkeit in koordinierenden sowie in aprotischen Lösungsmitteln charakterisiert. Da die offenen Metallocene jeweils basierend auf identischen Ligandensystemen das gleiche Strukturmotiv aufweisen, sind lediglich die ORTEP-Darstellungen der Chromverbindungen in den Abbildungen 93 bis 96 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen aller Verbindungen sind in der Tabelle 26 zusammengefasst. Die Molekülstrukturen der Vanadium- und Titanverbindungen befinden sich in dem kristallographischen Anhang.

In sämtlichen Molekülstrukturen kann für die Pentadienyleinheit der η^5 -U-Bindungsmodus vorgefunden werden. Im Gegensatz zu den Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexen ist die negative Ladung über das gesamte Pentadienylfragment delokalisiert. Folglich liegen die C–C Bindungslängen in einem nahezu identischen Bereich (*ca.* 1.4 Å).

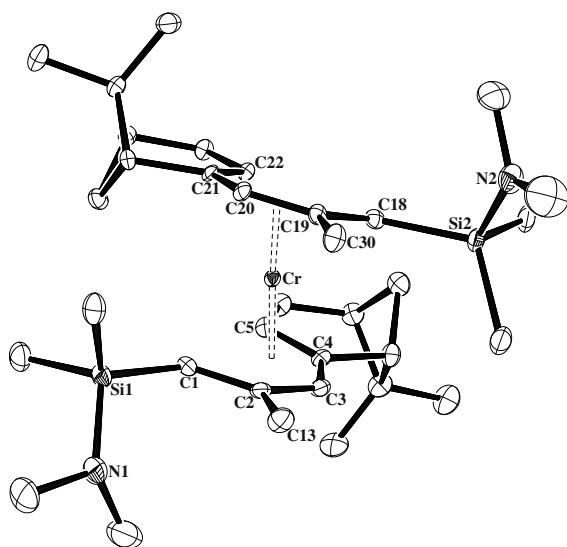


Abbildung 93. ORTEP-Darstellung von **7a-Cr** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)–Cr 2.274(2), C(2)–Cr 2.206(2), C(3)–Cr 2.180(2), C(4)–Cr 2.232(2), C(5)–Cr 2.299(2), C(18)–Cr 2.255(2), C(19)–Cr 2.221(2), C(20)–Cr 2.187(2), C(21)–Cr 2.231(2), C(22)–Cr 2.287(2), Pd_{cl}–Cr 1.655, Pd_{c2}–Cr 1.654, C(2)–C(1)–Si(1) 124.1(2), C(1)–Si(1)–N(1) 109.3(1), C(2)–C(1)–Si(1)–N(1) –48.5(3), C(19)–C(18)–Si(2) 121.9(2), C(18)–Si(2)–N(2) 109.1(2), C(19)–C(18)–Si(2)–N(2) –50.3(2), χ 79, α_{pl} 8.8.

Um die intramolekularen Wechselwirkungen beider Ligandensysteme so gering wie möglich zu halten, sind die Aminosilylgruppen stets vom Metallzentrum weg orientiert. Beispielsweise werden für die Chromkomplexe **7a-Cr** und **8a-Cr** durchschnittliche Torsionswinkel (C2–C1–Si–N) von $49.4 \pm 0.9^\circ$ sowie $49.3 \pm 0.7^\circ$ beobachtet. Bei den Verbindungen **7c-Cr** und **8c-Cr** werden hingegen deutlich geringe Werte erhalten (**7c-Cr**: $35.2 \pm 0.8^\circ$, **8c-Cr**: $36.2 \pm 0^\circ$). Im Vergleich zu den klassischen Metallocenen können signifikante Unterschiede in den

Bindungseigenschaften verzeichnet werden.

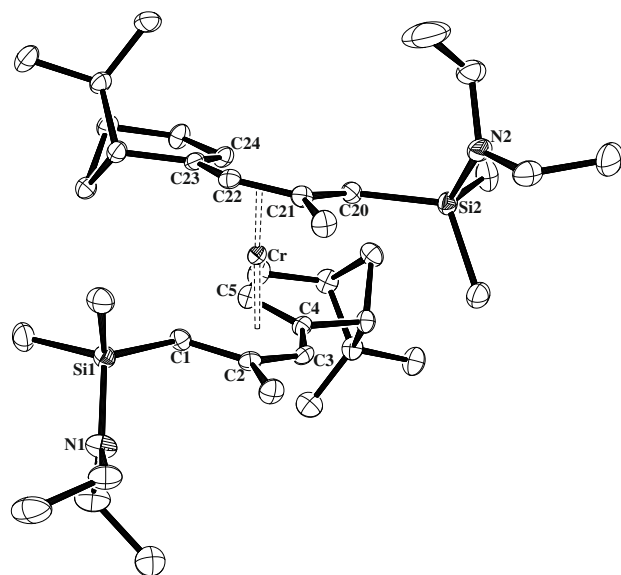


Abbildung 94. ORTEP-Darstellung von **8a-Cr** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)–Cr 2.2826(14), C(2)–Cr 2.2144(14), C(3)–Cr 2.1776(14), C(4)–Cr 2.2255(14), C(5)–Cr 2.2829(14), C(20)–Cr 2.2923(14), C(21)–Cr 2.2210(14), C(22)–Cr 2.1854(14), C(23)–Cr 2.2177(14), C(24)–Cr 2.2643(14), Pdl_{cl.}–Cr 1.653, Pdl_{c2.} 1.656, C(2)–C(1)–Si(1) 122.5(1), C(1)–Si(1)–N(1) 110.97(6), C(2)–C(1)–Si(1)–N(1) –50.0(1), C(21)–C(20)–Si(2) 122.8(1), C(20)–Si(2)–N(2) 109.76(6), C(21)–C(20)–Si(2)–N(2) –48.6(1), χ 81, $\alpha_{pl.}$ 10.2.

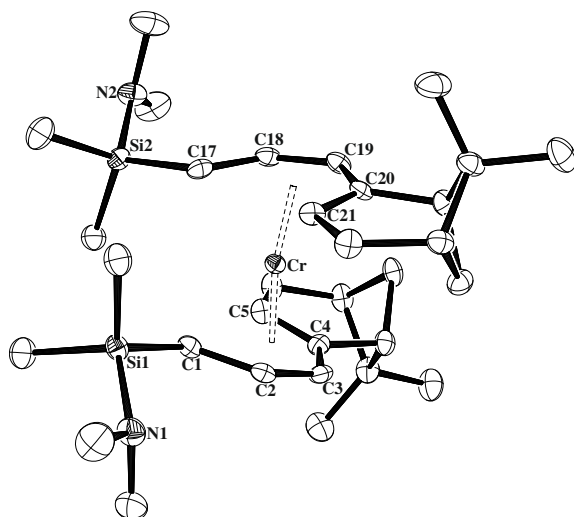


Abbildung 95. ORTEP-Darstellung von **7c-Cr** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für das Molekül 1: C(1)–Cr 2.240(2), C(2)–Cr 2.138(2), C(3)–Cr 2.193(2), C(4)–Cr 2.276(2), C(5)–Cr 2.299(2), C(17)–Cr 2.229(2), C(18)–Cr 2.146(2), C(19)–Cr 2.203(2), C(20)–Cr 2.266(2), C(21)–Cr 2.293(2), Pdl_{cl.}–Cr 1.646, Pdl_{c2.}–Cr 1.643, C(2)–C(1)–Si(1) 120.0(2), C(1)–Si(1)–N(1) 108.1(1), C(2)–C(1)–Si(1)–N(1) –36.0(2), C(18)–C(17)–Si(2) 118.1(2), C(17)–Si(2)–N(2) 110.6(1), C(18)–C(17)–Si(2)–N(2) –34.4(2), χ 65, $\alpha_{pl.}$ 19.4.

Aufgrund der größeren Abständen zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen (offene Metallocene *ca.* 3 Å, klassische Metallocene *ca.* 1.4 Å) müssen die Pentadienylebenen deutlich dichter an das Metallatom rücken, um vergleichbare M–C Bindungslängen ausbilden zu können. Während in den hier dargestellten offenen Chromocenen die Pentadienylebenen zwischen 1.5795 Å und 1.597 Å vom Metallatom entfernt sind, wird im klassischen Chromocen Cp₂Cr ein durchschnittlicher Abstand von 1.798 Å beobachtet. Noch deutlicher wird dieser Unterschied bei den analogen Vanadiumverbindungen. Hierbei beträgt die Differenz *ca.* 0.4 Å. Ein identisches Verhalten weisen die offenen, unfunktionalisierten Metallocene **3a-Cr** und **3a-V**, sowie zahlreiche von Ernst publizierte Verbindungen auf.^[47] Die Ausbildung von stärkeren und somit kürzeren V–C Bindungen kann dabei auf das

magnetische Verhalten der paramagnetischen d^3 -Komplexe zurückgeführt werden. SQUID-Messungen (*Superconducting Quantum Inference Device*) belegen, dass im offenen Chromocen, analog zum klassischen Chromocen, zwei ungepaarte Elektronen mit einem Spin von $S = 1$ vorliegen.

Tabelle 26. Ausgewählte durchschnittliche Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] der offenen, funktionalisierten Metallocene sowie der unfunktionalisierten Metallocene **3a-M** (M = Ti, V und Cr).

	3a-Ti^a	7a-Ti	8a-Ti	8c-Ti^a	
C–C ^b	3.138±0.019	3.162±0.008	3.178	3.202±0.003	
M–C ^c	2.268±0.006	2.285±0.020	2.278±0.017	2.283±0.036	
M–Pdl _{pl.} ^d	1.566±0.004	1.601±0.001	1.585	1.571±0.003	
χ	85.7±1.325	78.2	80.2	78.5±1.13	
α	16.1±3.8	12.8	14.5	22.0±0.7	
	3a-V^a	7a-V	8a-V	8c-V^a	
C–C	3.096±0.018	3.128±0.004	3.142	3.170±0.007	
M–C	2.230±0.006	2.254±0.015	2.246±0.011	2.250±0.041	
M–Pdl	1.526±0.006	1.574±0.003	1.557	1.535±0.004	
χ	86.3±1.6	76.3	79.7	78.4±0.9	
α	12.7±2.8	9.8	11.2	19.6±1.3	
	3a-Cr^a	7a-Cr	8a-Cr	8b-Cr^a	8c-Cr
C–C	3.008±0.021	3.076	3.071±0.013	3.076±0.003	3.100
M–C	2.215±0.010	2.237±0.041	2.239±0.041	2.227±0.002	2.231±0.060
M–Pdl _{pl.} ^d	1.547±0.002	1.596±0.009	1.598±0.002	1.579±0.001	1.577
χ	88.4±0.9	79	80.6	64.0±1.5	70.1
α	13.4±2.9	8.8	10.2	19.4±0.03	19.9

^a Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. ^b Abstand zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen innerhalb der Pentadienyleinheit. ^c Abstand zwischen den Metallzentren und den Kohlenstoffatomen der Pentadienyleinheit. ^d Abstand zwischen den Metallzentren und der Ebene des Pentadienylfragments.

Bei den offenen Vanadocenen wird dagegen die Ausbildung von *low-spin*-Komplexen beobachtet, sodass diese Verbindungen eine Sonderstellung einnehmen. Während im klassischen Vanadocen drei ungepaarte Elektronen vorliegen, liegt im offenen Analogon lediglich ein ungepaartes Elektron vor ($S = 1/2$; $\mu_{\text{eff}}(300 \text{ K}) = 2.1 \text{ } \mu\text{B}$). Dieser Unterschied wird deutlich, wenn ausgewählte Molekülorbitale basierend des einfachsten Vanadocens $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7)_2$ betrachtet werden. Im Gegensatz zu den klassischen Metallocenen ist die Entartung der Molekülorbitale $1e_{2g}$ aufgrund der geringeren Molekülsymmetrie aufgehoben.^[48] Aufgrund der energetischen Separierung werden *low-spin* Zustände bevorzugt gebildet, welches ebenfalls experimentell bestätigt werden konnte.^[49]

Im Vergleich zu den offenen, unfunktionalisierten Metallocenen **3a-M** (M = Ti, V, Cr) resultieren durch die Einführungen der Aminosilylgruppen an den C1-Positionen hingegen

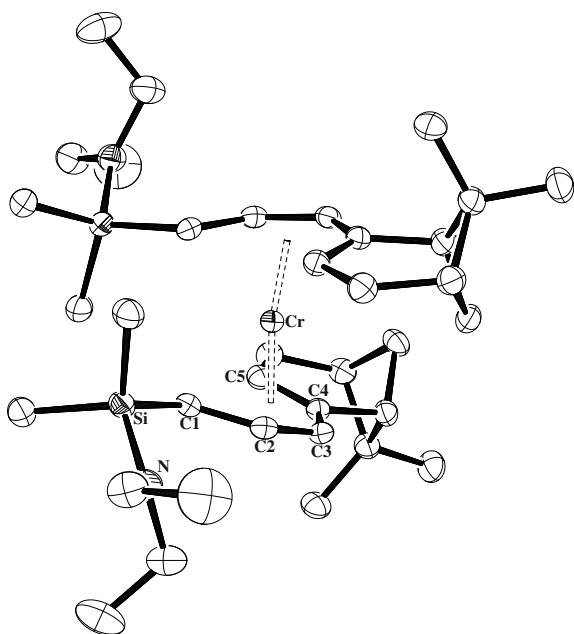


Abbildung 96. ORTEP-Darstellung von **8c-Cr** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)–Cr 2.2514(16), C(2)–Cr 2.1397(16), C(3)–Cr 2.2032(16), C(4)–Cr 2.2818(15), C(5)–Cr 2.2785(15), Pd_{Cl}–Cr 1.645, C(2)–C(1)–Si 117.2(1), C(1)–Si–N 107.47(8), C(2)–C(1)–Si–N –36.2(2), χ 70, α_{pl} 20.0.

Bei genauerer Betrachtung wird jedoch ersichtlich, dass die Anordnung der Pentadienyl-Liganden zueinander sowohl vom Metallatom als auch von dem Substituenten an der C2-Position und den sterischen Gegebenheiten der Aminofunktion abhängt. Die charakteristische Größe hierfür ist der Kippwinkel α_{pl} , welcher den Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die Pentadienylfragmente aufgespannt werden, beschreibt. Zudem kann auch der Konformationswinkel χ herangezogen werden. Analog zu den offenen Metallocenen **3a-M** können mit zunehmendem Ionenradius des Metalls größere Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Pentadienyleinheiten und dem Metallatom beobachtet werden. Um dennoch ein optimales Überlappungsintegral zu den Metall-d-Orbitalen zu gewährleisten, nehmen die Abstände zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen zu. Andererseits verändert sich aber auch der Kippwinkel. Hierbei gilt: Je größer der durchschnittliche Abstand der Kohlenstoff-M Bindungen ist, desto kleiner ist der Wert für α_{pl} .

Um diese Abhängigkeit nachvollziehen zu können, werden die offenen Metallocene **7a-M** (M = Ti, V, Cr) untereinander verglichen. Aufgrund der identischen Aminofunktion und Restes an der C2-Position wird bei dieser Betrachtungsweise lediglich der Einfluss des Metalls berücksichtigt. Der durchschnittliche M–C Bindungsabstand nimmt von 2.285±0.020 Å (M = Ti), über 2.254±0.015 Å (M = V) nach 2.237±0.041 Å (M = Cr) ab. Die

entsprechenden Kippwinkel belaufen sich auf 12.8 °, 9.8 ° beziehungsweise 8.8 ° und liegen im Bereich für die literaturbekannte Verbindungen $M[1,5-(Me_3Si)_2C_5H_5]_2$ ($M = Ti$,^[51] $M = V$ und Cr ^[52]). Dass dieser Trend unabhängig von der Aminofunktion (NMe_2 versus NEt_2) ist sieht man darin, dass für die Verbindungen **8a-M** ($M = Ti, V, Cr$) ein ähnliches Verhalten vorliegt (**8a-Ti**: $Ti-C$ 2.278 ± 0.017 Å, $\alpha = 14.5$ °; **8a-V**: $V-C$ 2.246 ± 0.011 Å, $\alpha = 11.2$ °; **8a-Cr**: $Cr-C$ 2.239 ± 0.041 Å, $\alpha = 10.6$ °).

Ändert sich jedoch der Kippwinkel der Pentadienylebenen muss sich aufgrund von geometrischen Gegebenheiten auch der Konformationswinkel χ ändern. Nur so können die intramolekularen Wechselwirkungen der beiden koordinierenden Liganden effektiv minimiert werden. Da keine lineare Beziehung zwischen dem Kippwinkel und dem Konformationswinkel vorliegt, muss letztgenannte Größe entweder von den Aminofunktionen oder von den Resten an den C2-Positionen abhängen. Um den Einfluss des Ionenradius des Metalls vernachlässigen zu können, werden hierzu sämtliche Chromverbindungen miteinander verglichen. Aus Abbildung 97 wird ersichtlich, dass χ nur geringfügig von der Aminofunktion beeinflusst wird. Wird der sterische Anspruch von NMe_2 auf NEt_2 erhöht, hat dies eine Änderung des Konformationswinkels um 2 ° (**7a-Cr**→**8a-Cr**) beziehungsweise 5 ° (**7c-Cr**→**8c-Cr**) zur Folge. Liegen hingegen anstelle der unsubstituierten Ligandensysteme die methylysubstituierten vor, werden Konformationswinkel erhalten, die um 14 ° (**7a-Cr**→**7c-Cr**) sowie 11 ° (**8a-Cr**→**8c-Cr**) größer sind. Demzufolge findet man in den Verbindungen **7a-Cr** und **8a-Cr** eine nahezu gestaffelte Konformation der beiden Pentadienyl-Liganden, während in den Verbindungen **7c-Cr** und **8c-Cr** eine idealisierte *gauche*-Konformation nachgewiesen werden kann (Abbildung 22). Je sterisch anspruchsvoller demzufolge der Rest an der C2-Position ist, desto größere Werte werden für χ erhalten.

Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass abhängig vom Ligandensystem die Substituenten der Pentadienylfragmente zum Metall hin oder aber vom Metall weg orientiert sein können. Normalerweise sind jegliche Substituenten des Pentadienyl-Liganden, mit Ausnahme der endozyklischen Reste an der C1-Position, zum Metallzentrum geneigt, um optimale Überlappungen zwischen den Metall-d-Orbitalen und den Ligand-p-Orbitalen zu gewährleisten. Eben diese Eigenschaft wird für den analogen Cyclopentadienyl-Liganden, wenn auch in einem geringeren Maße, beobachtet.^[53a,53b] Ausgehend von einfachen Systemen, wie beispielsweise $[(1,5-(SiMe_3)_2(C_5H_5)_2M)]$,^[52] beträgt für die Substituenten an den C2- und C4-Positionen der durchschnittliche Neigungswinkel 12 °, der für die C3-Substituenten in etwa 9 °. Die Winkel für die exozyklischen $SiMe_3$ -Gruppen liegen zwischen -0.5 ° und 5.5 °, während die endozyklischen Protonen bis zu 35 ° vom Metall weg orientiert ist.

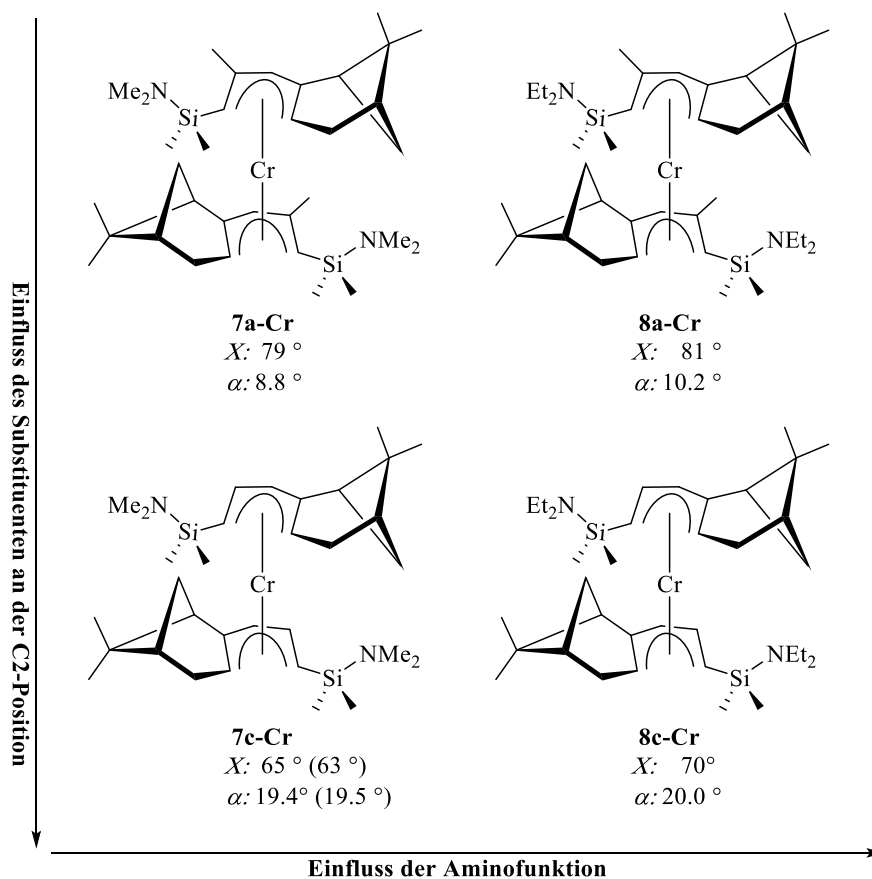
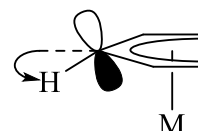


Abbildung 97. Beeinflussung des Konformationswinkels χ .

Ein ähnlicher Trend kann bei den hier dargestellten offenen Metallocenen beobachtet werden (Tabelle 27). Unabhängig vom Metall, dem C2-Substituenten und der Aminofunktion weisen die endozyklischen Protonen vom Metall weg. Der Neigungswinkel der Protonen an der C1-Position liegt zwischen 33.5° und 37.3° , während der für die Protonen an der C5-Position, hervorgerufen durch den sterisch anspruchsvollen Bizyklus, um *ca.* 10° geringer ausfällt. In Übereinstimmung mit Literaturberichten sind die Substituenten an den C2 und C3-Positionen zum Metall geneigt.^[26]

Tabelle 27. Abwinklung $[\circ]$ der Pentadienylsubstituenten von der mittleren Ebene.

	7a-Cr	8a-Cr	7c-Cr ^a	8c-Cr
$\alpha_{H1-endo}$	-37.0 [-35.3]	-33.5 [-36.6]	-36.2 [-36.9]	-37.3[-37.3]
α_{Si}	-2.6 [-4.8]	-4.5 [-6.4]	3.2 [3.5]	2.5[2.5]
$\alpha_{H2/C13}$	7.2 [3.7]	6.2 [7.6]	19.6 [13.9]	15.4[15.4]
α_{H3}	6.7 [6.1]	5.0 [4.5]	4.6 [1.8]	6.1[6.1]
α_{H5}	-20.1 [-24.2]	-21.5 [-20.6]	-23.6 [-24.3]	-22.1[-22.1]



– deutet darauf hin, dass die Substituenten vom Metall weg orientiert sind. In den eckigen Klammer [] sind die Werte des zweiten Liganden angegeben. ^a Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Werte beziehen sich nur auf ein Molekül

Die Orientierung der SiMe_2NR_2 -Gruppen hängt hingegen im Wesentlichen von dem Substituenten an der C2-Position ab. Während in den offenen Metallocenen **7c-Cr** und **8c-Cr** Neigungen zum Metall beobachtet werden, kann in den beiden Chromocenen **7a-Cr** und **8a-Cr** erstmals eine Neigung vom Metall weg nachgewiesen werden.

Neben der Herstellung offener Metallocene ist analog zu den halboffenen Trozircenen die Bildung von PMe_3 -Addukten untersucht worden (siehe Kapitel 3.7.2). Unabhängig vom Ligandensystem sowie dem Metallatom gelang es jedoch nicht, Einkristalle dieser Verbindungen zu züchten. Auch NMR-spektroskopische Untersuchungen liefern keine Hinweise auf eine PMe_3 -Koordination. Daher sind im Folgenden EPR-Messungen (*Electron paramagnetic resonance spectroscopy*) sowohl bei Raumtemperatur und auch bei tiefen Temperaturen (26 K) in Pentan durchgeführt worden. Die Abbildung 98 zeigt sowohl das X-Band EPR-Spektrum der reinen Verbindung **8a-V** (links) als auch das resultierende Spektrum in Anwesenheit von PMe_3 . In beiden EPR-Spektren sind 8 Linien zu erkennen, die aus den Kopplungen des ungepaarten Elektrons der V(II)-Spezies (d^3 , $S = 1/2$) mit dem ^{51}V -Kern ($I = 7/2$) resultieren.

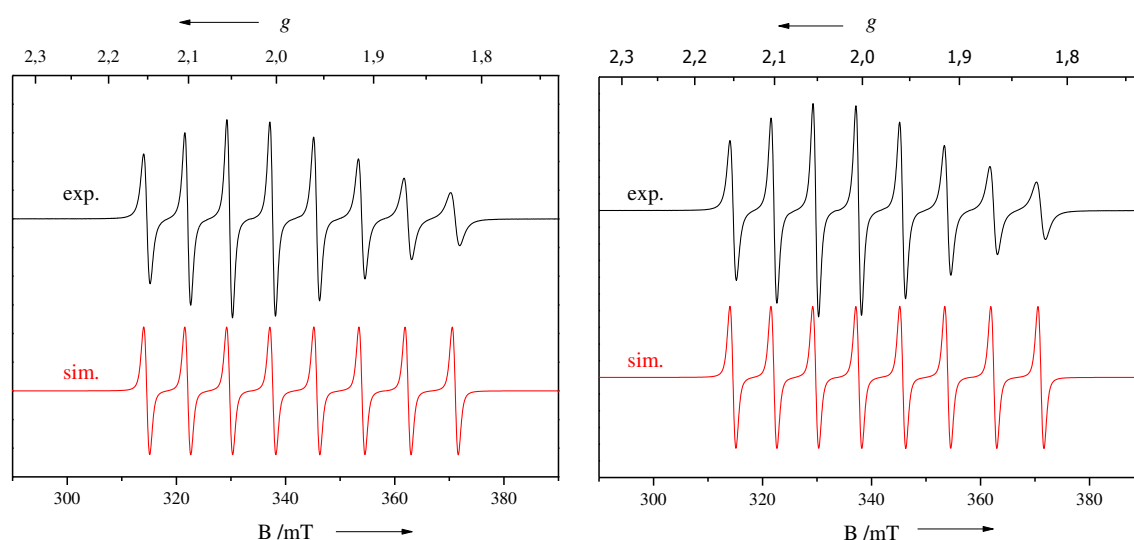


Abbildung 98. X-Band EPR-Spektren von **8a-V** in Pentanlösungen bei Raumtemperatur (links: reine Verbindung, rechts: Zugabe von PMe_3).

Aus den Spektren lassen sich ferner die isotropen g -Faktoren von $g_{\text{iso}} = 1.972$ bestimmen (Tabelle 28), während man aus den Abständen der Linien jeweils die Hyperfeinkopplung erhält. Diese beträgt $A_v = 7.95 \text{ mT}$ ($7.37 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$), unabhängig davon ob das Phosphin vorliegt oder nicht. Basierend auf diesen Daten kann demzufolge die Koordination von PMe_3 an die Metallatome ausgeschlossen werden. Ähnliche g -Faktoren sowie Kopplungskonstanten

sind ebenfalls in achiralen, offenen Vanadocenen nachgewiesen worden.^[52,54a,54b]

Da die Raumtemperatur-EPR-Spektren keine Hinweise auf eine mögliche Koordination von PMe_3 liefern, wurden die EPR-Messungen anschließend bei tiefen Temperaturen (26 K) durchgeführt. Das Referenzspektrum ist in der Abbildung 99 (links) gezeigt. Durch Zugabe von PMe_3 können bei 26 K Superhyperfleinwechselwirkungen zwischen dem ungepaarten Elektron der Verbindung **8a-V** und dem ^{31}P -Kern beobachtet werden. Die simulierten g -Faktoren und Kopplungskonstanten befinden sich in der Tabelle 28. Im Gegensatz zu den literaturbekannten Vanadocen-Phosphin-Addukten handelt es sich hierbei jedoch nur um eine äußerst schwache Wechselwirkung.

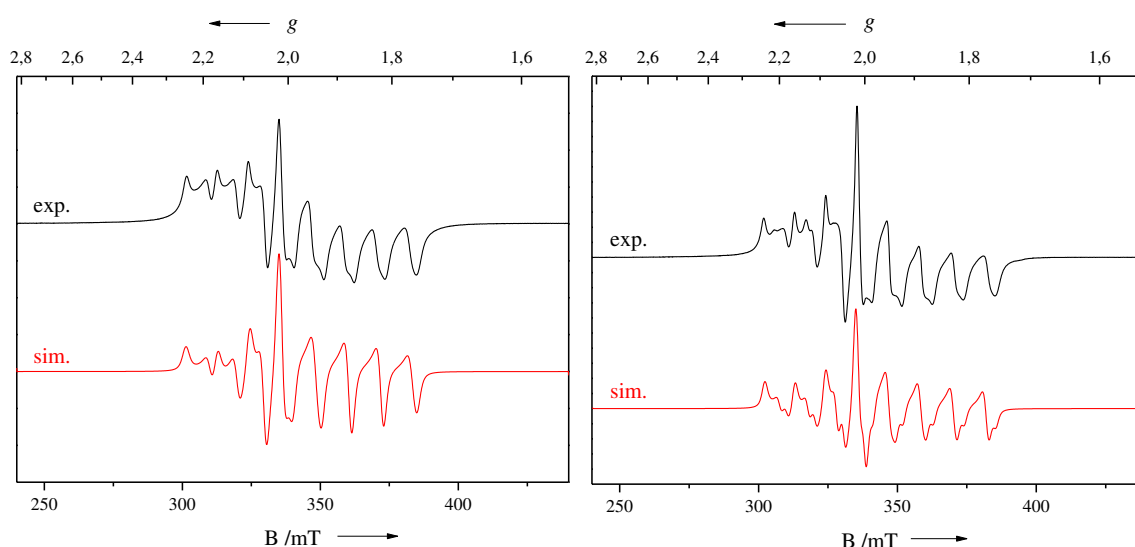


Abbildung 99. X-Band EPR-Spektrum von **8a-V** in Pentanlösung bei tiefen Temperaturen.

Tabelle 28. EPR Daten von ausgewählten offenen Vanadocenen, aufgenommen bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen in Lösung.

Verbindung	g_{iso}	A_{V} [mT]	A_{P} [mT]
8a-V /Pentan	1.972	7.95	–
8a-V + PMe_3 /Pentan	1.972	7.95	–
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)_2\text{V}(\text{PMe}_3)]/\text{Toluol}$ ^[54a]	1.975	7.77	2.97
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)_2\text{V}(\text{PEt}_3)]/\text{Toluol}$ ^[54a]	1.985	7.84	2.64
$[(\eta^5\text{-2,4-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{PMe}_3)]/\text{Toluol}$	1.985	7.76	3.25
$[(\eta^5\text{-2,4-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{PEt}_3)]/\text{Toluol}$	1.984	7.78	3.27
$[(\eta^5\text{-2,4-}^t\text{Bu}_2\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]/\text{Pentan}$ ^[54b]	1.968	6.68	–
$[(\eta^5\text{-1,5-Me}_3\text{Si}_2\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]/\text{Toluol}$ ^[52]	1.970	8.15	–
	g_1, g_2, g_3	$A_{\text{V},1}, A_{\text{V},2}, A_{\text{V},3}$ [cm ⁻¹]	$A_{\text{P},1}, A_{\text{P},2}, A_{\text{P},3}$ [cm ⁻¹]
8a-V /Pentan/20 K	1.95, 1.97, 2.00	0.011, 0.0095, 0.001	–
8a-V + PMe_3 /Pentan/26 K	1.95, 1.975, 1.99	0.0098, 0.0105, 0.001	0.0024, 0.0005, 0.002

Neben der Charakterisierung der offenen Metallocene durch Röntgenstrukturanalysen kann für die diamagnetische Titanverbindung **8a-Ti** eine NMR-spektroskopische Untersuchung in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur erfolgen. Im Gegensatz zu dem unfunktionalisierten Titanocen **3a-Ti**^[55] kann nur ein Isomer in der Lösung nachgewiesen werden. Im Einklang zur Molekülstruktur liegt ausschließlich die η^5 -*U*-Konformation der Pentadienyleinheiten vor, in dem der Pentadienyl-Ligand von der sterisch weniger anspruchsvollen Seite des Bizeklus an das Titanatom koordiniert. Da NOE-Fernkopplungen zwischen den beiden Pentadienyl-Liganden gefunden werden (SiMe₂-H3' und SiMe₂-H9'), kann eine Koordination über die Stickstoffatome im κ^1 -N Bindungsmodus definitiv ausgeschlossen werden. Identisch zu **3a-Ti** wird die ¹H-NMR Resonanz für H3 in einem deutlich tieferen Feld (**3a-Ti** (Hauptprodukt): $\delta = 6.32 \text{ ppm}$, **8a-Ti**: $\delta = 6.71 \text{ ppm}$) detektiert als die der an den terminalen Kohlenstoffatomen befindlichen Protonen H1 (**3a-Ti** (Hauptprodukt): $\delta(\text{H1}) = -1.35 \text{ ppm}$ und 0.56 ppm , **8a-Ti**: $\delta = -1.32 \text{ ppm}$) und H5 (**3a-Ti** (Hauptprodukt): $\delta(\text{H5}) = 1.91 \text{ ppm}$, **8a-Ti**: $\delta = 2.02 \text{ ppm}$). Basierend auf den ¹³C{¹H}-NMR Spektren kommt es durch die Einführung des Aminosilylhenkels zu einer Hochfeldverschiebung der Resonanzen und somit zu einer erhöhten Abschirmung des äußeren Feldes.

6.2.3.3 Constrained Geometry Seltenerdmetall-Komplexe

In den vorherigen Kapiteln sind ausschließlich die monoanionischen Aminosilylpentadienide **7a-c** und **8a-c** zur Komplexierung eingesetzt worden. Aufgrund der hemilabilen Eigenschaften der verwendeten Amino-Donorfunktionen ist es jedoch nicht gelungen, das gewünschte Strukturmotiv eines offenen *Constrained Geometry* Komplexes zu erhalten. Demzufolge sollen an dieser Stelle für die Herstellung der *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Komplexe ausschließlich die dianionischen Amidosilylpentadienide **9a-c** eingesetzt werden. Diese verfügen neben den chiralen Pentadienyl-Liganden über eine stark koordinierende *tert*-Butylamidogruppe. Als Reaktivfunktion soll zunächst der Chloroligand dienen. Im Vergleich zu den klassischen *Constrained Geometry* Komplexen der Gruppe 4 stellt der zusätzlich an das Metallatom koordinierende Chloroligand eine Seltenheit dar.^[8a] Selbst unter Berücksichtigung der Seltenerdmetalle ist bis heute nur ein einziger *Constrained Geometry* Chloro-Komplex anhand von Festkörperstrukturanalyse eindeutig charakterisiert worden. Hierbei handelt es sich um den im Jahre 2000 von Okuda *et al.* veröffentlichten Yttriumkomplex **O**, der durch zwei verbrückende Chloroliganden eine dimere Struktur ausbildet (Abbildung 100).^[56] Relativ häufig vorzufinden sind hingegen neosilyl-

funktionalisierte *Constrained Geometry* Komplexe wie die Verbindungen **P1** und **P2** (siehe auch Kapitel 6.2.4).

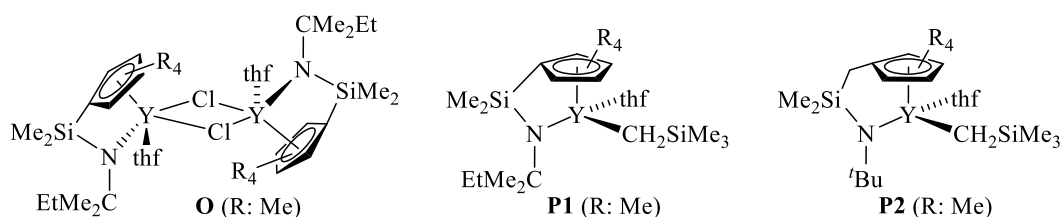
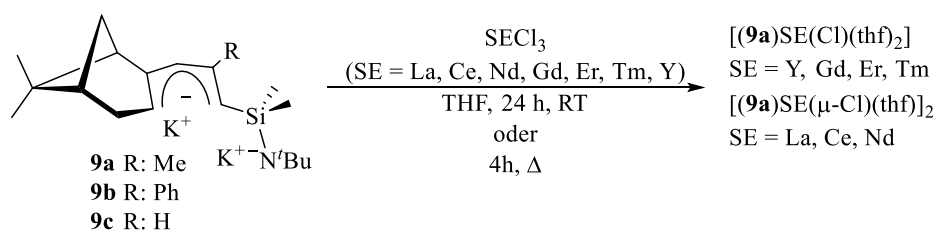


Abbildung 100. Strukturmotiv von *Constrained Geometry* Yttrium-Chloro-Komplexe.

Letztgenannte Verbindungsklasse hat sich insbesondere zur Polymerisation von Ethylen, Styrol und polaren Monomeren wie *tert*-Butylacrylat und Acrylnitril als ausgesprochen geeignet erwiesen.^[57a,57b] Eben diese katalytischen Aktivitäten waren der Anlass dazu, die offenen *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe herzustellen.

6.2.3.4 *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe

Zur Herstellung enantiomerenreiner, offener *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe (CG-SE-Cl-Komplexe) wird eine klassische Salzmetathese eingesetzt (Schema 18). Hierzu werden die jeweiligen Seltenerdmetalltrichloride in THF suspendiert vorgelegt und zunächst durch Erhitzen in die entsprechenden THF-Addukte überführt. Nach der Zugabe des Dikalium-Amidosilylpentadienids **9a** werden die Reaktionsansätze für mindestens 24 h bei Raumtemperatur oder alternativ für 4 h unter Rückfluss gerührt.



Schema 18. Synthese der offenen *Constrained Geometry* Chloro Seltenerdmetall-Komplexe.

Nach Entfernen des Kaliumchlorids durch Filtration wird das THF nahezu vollständig am Ölpumpenvakuum entfernt. Die noch feuchten Rückstände werden anschließend in Hexan gelöst und bei Raumtemperatur auskristallisiert. Für den Fall, dass sich die Rückstände nicht vollständig in dem apolaren Lösungsmittel auflösen, wird tropfenweise THF hinzugegeben. Auf analoge Weise sind die Dikalium-Amidosilylpentadienide **9b** und **9c** umgesetzt worden. Allerdings sind hierbei ausschließlich hochviskose, nicht charakterisierbare Öle entstanden.

Hervorgerufen wird dieser Unterschied im Wesentlichen durch die C2-Substituenten der Pentadienylfragmente. Wie unter Kapitel 6.2.2.4 bereits erwähnt, muss die Herstellung von **9a** bei tiefen Temperaturen erfolgen. Die Dikaliumsalze **9b** und **9c** sind hingegen unempfindlich gegenüber erhöhten Temperaturen. Ursache dieser besonderen Beobachtung ist, dass bei **9a** vor der Komplexierung mit den Seltenerdmetallen zunächst ein 1,3-H-*shift*, nach dem in der Abbildung 101 postulierten Mechanismus, stattfindet. Bei den Verbindungen **9b-c** läuft dieser hingegen nicht ab, da an den C2-Positionen keine geeigneten Alkylreste vorliegen.

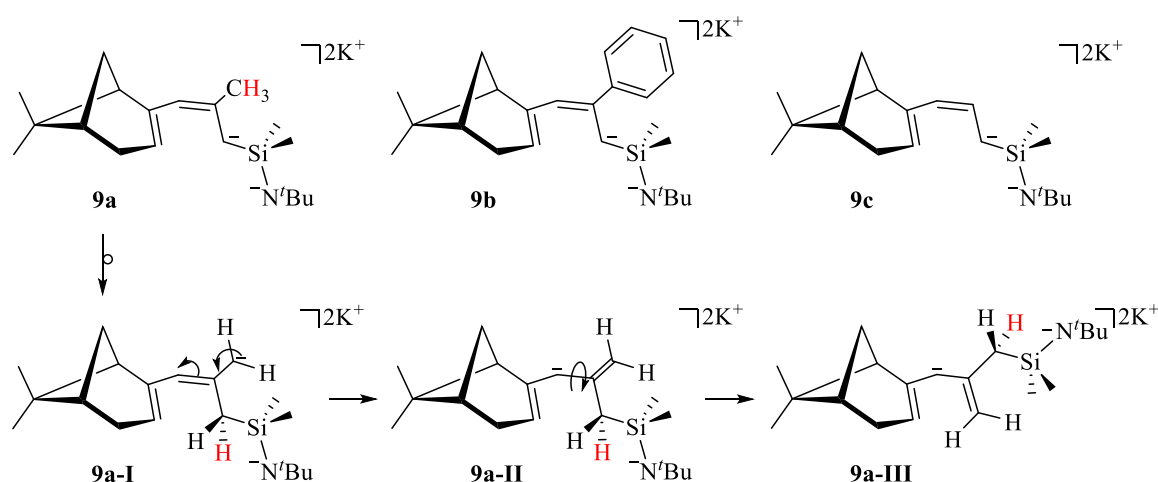


Abbildung 101. 1,3-H-*shift* in dem Dikalium-Amidosilylpentadienid **9a**.

Beim 1,3-H-*shift* wandert dabei ein Proton der Methylgruppe (rot gekennzeichnet) an das terminale Kohlenstoffatom C1, an dem die negative Ladung des Pentadienylfragments primär vorliegt (**9a**→**9a-I**). Durch entsprechende Delokalisierung der negativen Ladung innerhalb der Pentadienyleinheit, dem simultanen Umklappen der Doppelbindung (**9a-I**→**9a-II**) und der selektiven Rotation um die C2–C3 Einfachbindung wird der, in den offenen *Constrained Geometry* Chloro-Komplexen **9a-SE-Cl** zu beobachtende, Pentadienyl-Ligand **9a-III** erhalten. Eben dieser 1,3-H-*shift* ist bei der Synthese des Dikalium-Amidosilylpentadienids für die Instabilität bei Raumtemperatur verantwortlich und kann durch Temperaturen um die 0 °C verlangsamt werden. Diese Umwandlung des Kaliumsalzes **9a** kann durch NMR-Experimente in THF-*d*₈ bei Raumtemperatur verfolgt werden. Die Lagerung der NMR-Probe zwischen den einzelnen Messzeiten erfolgt bei 60 °C. Am einfachsten lässt sich die Umwandlung zu **9a-III** anhand der ¹H-NMR Resonanzen der SiMe₂-Gruppen nachverfolgen (Abbildung 102). Diese erscheinen für **9a** bei chemischen Verschiebungen von $\delta = -0.09$ ppm und -0.11 ppm, während in **9a-III** geringfügige Hochfeldverschiebungen nach $\delta = 0.08$ ppm und 0.06 ppm beobachtet werden können. Nach 4 h liegt eine nahezu vollständige Umwandlung vor.

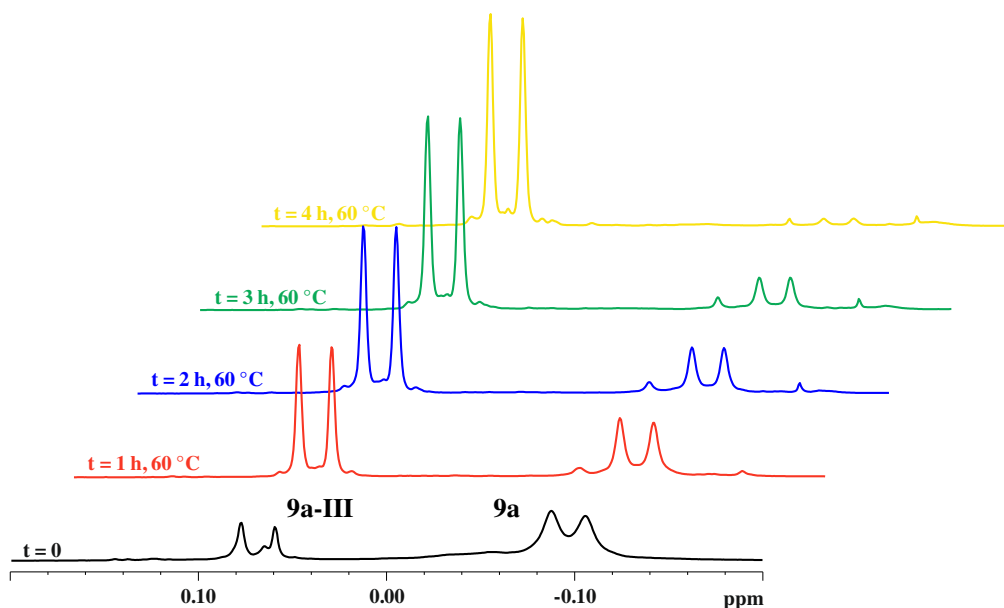


Abbildung 102. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum von **9a** (300 MHz, THF-d_8 , 298 K).

Die Resonanzen für die Methylgruppe an der C2-Position des Pentadienylfragments weisen dabei ursprüngliche chemische Verschiebungen von $\delta = 1.90\text{ ppm}$ im ^1H -NMR und 27.7 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum auf. Nach der vollständigen Umwandlung zu **9a-III** liegt anstelle der Methylgruppe eine Methyleinheit vor, sodass die jeweiligen Resonanzen eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren ($\delta = 3.15\text{--}3.10\text{ ppm}$, $\delta = 78.6\text{ ppm}$). Für die negativ geladene CH-Gruppe in **9a** sind hingegen die entsprechenden Resonanz bei einer Verschiebung von $\delta = 3.20\text{ ppm}$ beziehungsweise $\delta = 75.7\text{ ppm}$ detektiert worden. Da die negative Ladung nun am mittleren Kohlenstoffatom C3 lokalisiert ist, erscheint die ^1H -NMR Resonanz bei höherem Feld (**9a-III**: $\delta = 4.51\text{--}4.45\text{ ppm}$, **9a**: $\delta = 3.30\text{ ppm}$).

6.2.3.5 Offene Constrained Geometry Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe (Y-Tm)

Für die offenen *Constrained Geometry* Chloro-Komplexe der späten Seltenerdmetalle **9a-SE-Cl** (SE = Y, Gd, Er, Tm) können jeweils für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Analog zu den Kristallisationsbedingungen der offenen Erdalkalimetall- und Seltenerdmetall-Metallocenen weist auch diese Verbindungsklasse eine starke Lösungsmittelabhängigkeit auf. Bei Kristallisationsversuchen aus Hexan fallen die Verbindungen als amorphe Feststoffe an, während ein zu großer Anteil von THF zu öligen Rückständen führt. Im Idealfall werden die Einkristalle nach erstmaliger Aufarbeitung der Reaktionsansätze aus einem Hexan-THF Lösungsmittelgemisch isoliert, das ein Verhältnis von etwa 6 : 1 (Hexan : THF) aufweist. Werden die Kristallisationsansätze hingegen in Diethylether durchgeführt, wird die Molekülstruktur **9a-Y-Cl*** erhalten (Abbildung 103, rechts). Anstelle

der gewünschten η^5 -*U*-Koordination eines Pentadienyl-Liganden, wird das Yttriumatom durch zwei Ligandeneinheiten umgeben, die sowohl im η^1 - als auch im η^3 -Bindungsmodus vorliegen. Ein ähnliches Strukturmotiv konnte beobachtet werden, wenn das Dikalium-Amidosilylpentadienid **9a** Restspuren an Lithium aufweist.

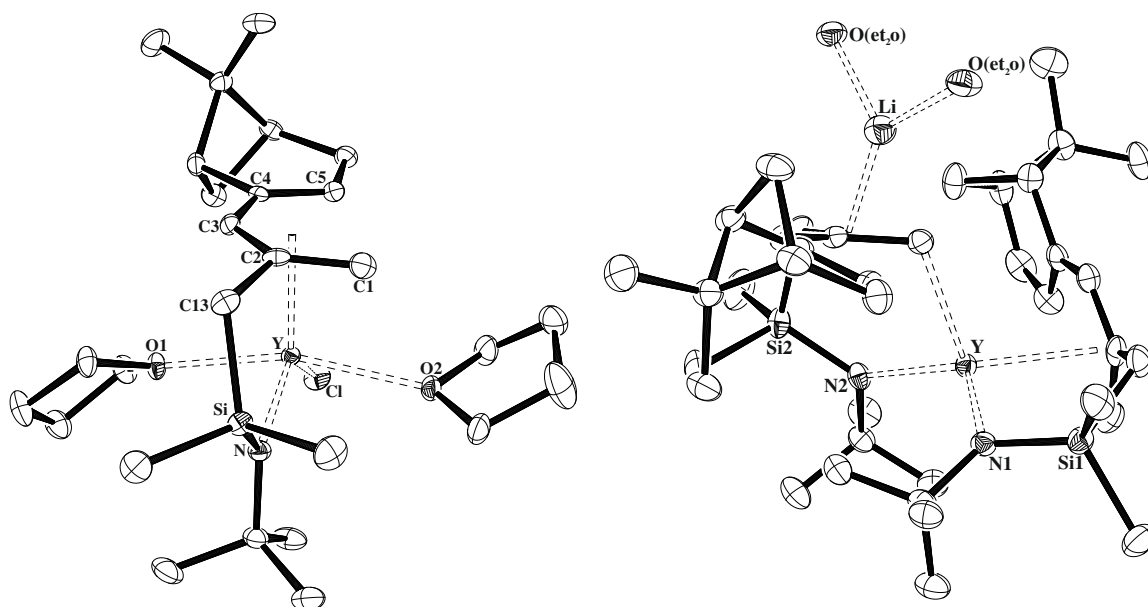


Abbildung 103. ORTEP-Darstellungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **9a-Y-Cl** (links) und **9a-Y-Cl*** (rechts).

Exemplarisch ist dies anhand des Thuliumkomplexes **9a-Tm-Cl*** in Abbildung 104 dargestellt. Da beide Verbindungen nicht das gewünschte Strukturmotiv eines offenen *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Chloro-Komplexes aufweisen, bezieht sich die folgende Diskussion auf den Ergebnissen, die bei der ausschließlichen Verwendung von THF und Hexan als Lösungsmittel erhalten worden sind.

Unabhängig vom Seltenerdmetall kristallisieren die Verbindungen **9a-SE-Cl** (SE = Y, Gd, Er, Tm) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich jeweils ein Molekül. Die Abbildungen 103 und 104 zeigen exemplarisch die Molekülstrukturen von **9a-Y-Cl** und **9a-Tm-Cl**. Zum Vergleich sind die Verbindungen **9a-Y-Cl*** und **9a-Tm-Cl*** nebenangestellt. Da die Komplexe des Gadoliniums und Erbiums ein identisches Strukturmotiv aufweisen, befinden sich die entsprechenden Molekülstrukturen im kristallographischen Anhang. Ausgewählte Bindungsparameter sind in der Tabelle 29 aufgelistet.

Bei den offenen *Constrained Geometry* Komplexen der späten Seltenerdmetalle liegen im Festkörper jeweils Verbindungen des Typs $[(\mathbf{9a})\text{SE}(\text{Cl})(\text{thf})_2]$ vor. Um eine vollständige Absättigung der Metallatome zu erzielen, koordinieren neben dem Chloroliganden, der

Amidofunktion und der Pentadienyleinheit demzufolge zwei THF-Moleküle an das Seltenerdmetallatom.

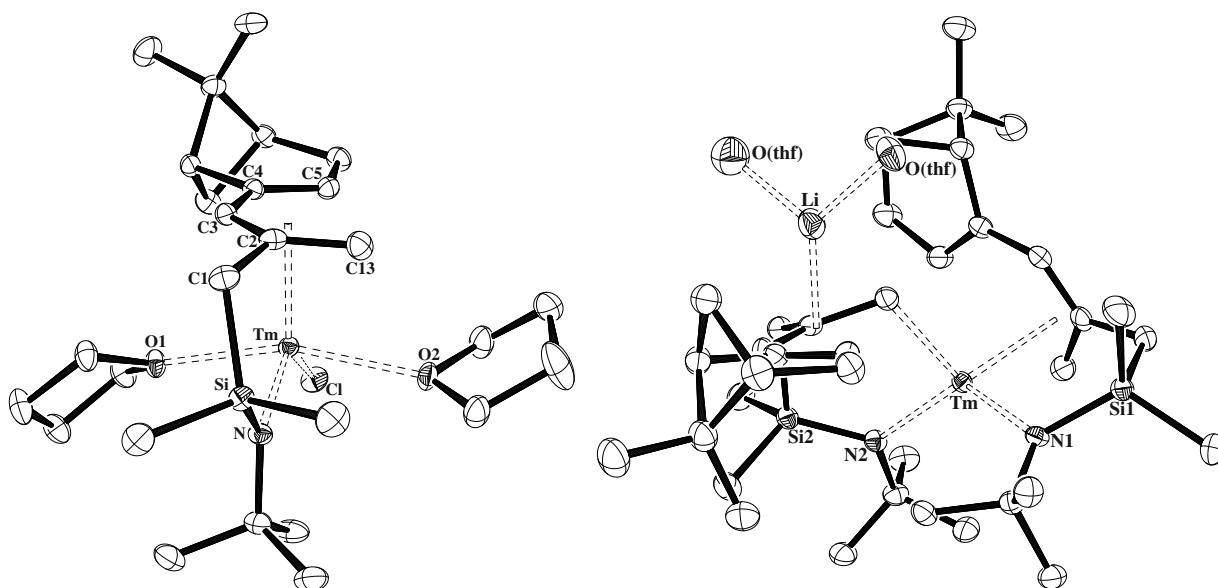


Abbildung 104. ORTEP-Darstellungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **9a-Tm-Cl** (links) und **9a-Tm-Cl*** (rechts).

Die beiden Lösungsmittelmoleküle sind mit O1–SE–O2-Winkeln von nahezu 150 ° dabei *trans* orientiert. Weitere Anordnungsmöglichkeiten der koordinierenden Liganden sind in der Abbildung 105 zusammengefasst. Zur Nomenklatur dieser Verbindungsklasse wird auf die zahlreichen von Okuda *et al.* publizierten Arbeiten zurückgegriffen.^[44b]

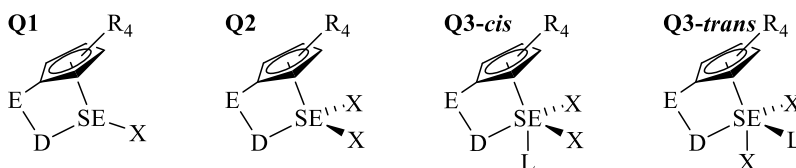


Abbildung 105. Geometrische Anordnungen der *Constrained Geometry* Komplexe.

Analog zu den Monocyclopentadienyl-Verbindungen mit der allgemeinen Formel CpML₄ kann die Koordinationsumgebung der Seltenerdmetallatome somit formal als *four legged piano stool* verstanden werden, wenn die Zentroide der Pentadienyl-Liganden in die axialen Positionen gesetzt werden. Unter Berücksichtigung der jeweils vorzufindenden Bindungswinkel können die Koordinationspolyeder um die Seltenerdmetallzentren gemäß dem Winkel-Struktur-Parameter nach Addison ebenso als verzerrt trigonal-bipyramidal aufgefasst werden.^[58a,58b] Da die Bisswinkel, definiert durch den Pd_L–SE–N-Winkel, deutlich geringer sind als die O1–SE–O2-Winkel (155 ° *versus* ~111 °) werden die THF Moleküle auf

die apikalen Positionen gesetzt. Die Amidofunktion, der Chloroligand sowie das Pentadienylzentroid nehmen demzufolge eine äquatoriale Anordnung ein. Der Addison Parameter τ liegt unabhängig vom Seltenerdmetall zwischen 0.58 und 0.59 ($\tau = (\beta - \alpha)/60$, β : O1–SE–O2, α : Mittelwert aus Pdl_c–SE–N, Pdl_c–SE–Cl und N–SE–Cl).

Analog zu den offenen Seltenerdmetall-Metallocenen (Kapitel 3.4.2 und 3.4.3) koordiniert das Pentadienylsystem in **9a** im η^5 -U-Bindungsmodus an das Seltenerdmetallatom. Die C–C Bindungslängen innerhalb der Pentadienylfragmente weisen darauf hin, dass die negative Ladung ausschließlich am mittleren Kohlenstoffatom C3 lokalisiert ist. Somit müssen zwischen den Kohlenstoffatomen C1–C2 und C4–C5 Doppelbindungen vorliegen. Dementsprechend werden zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen C3 und den Seltenerdmetallatomen jeweils die kürzesten Bindungsabstände beobachtet. Abhängig vom Ionenradius nimmt dieser von **9a-Gd-Cl** nach **9a-Tm-Cl** ab (2.629(3) Å (Gd), 2.597(2) Å (Y), 2.577(3) Å (Er), 2.563(2) Å (Tm); Tabelle 29). Die übrigen SE–C Abstände nehmen sukzessiv in Richtung der terminalen Kohlenstoffatome C1 und C5 zu. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Bizeklus werden für die Kohlenstoffatome C5 jeweils die längsten Abstände zum Metallatom mit nahezu 3 Å beobachtet (Tabelle 29).

Innerhalb des Pentadienids liegen die fünf Kohlenstoffatome nahezu in einer Ebene. Der Abstand dieser mittleren Ebenen zu den jeweiligen Seltenerdmetallatomen nimmt von **9a-Gd-Cl** nach **9a-Tm-Cl** ab (2.330 Å (Gd), 2.302 Å (Y), 2.279 Å (Er, Tm). Im Vergleich zu cyclopentadienylbasierten Verbindungen lagert sich die hier verwendete Pentadienyl- π -Donoreinheit deutlich dichter an die Seltenerdmetallatome an ([^tBuMe₂SiCp)₂Gd(μ -Cl)]₂: 2.385/2.373 Å^[59], [(^tBuCp)₂Gd(μ -Cl)]₂: 2.412 Å,^[60] [(Me₃SiCp)₂Y(μ -Cl)Li(thf)₂]: 2.374/2.382 Å,^[61] [Cp₃Y(thf)]: 2.454/2.453/2.438 Å,^[62] [Cp₂Er(μ -Cl)]₂: 2.319/2.317 Å,^[63] [(Me₃SiCp)₂-Tm(μ -Cl)]₂: 2.313/2.316 Å^[64]). Da die Wechselwirkungen zwischen dem Pentadienyl-Liganden und den Seltenerdmetallatomen allerdings als rein ionisch bezeichnet werden können, muss demzufolge die zusätzlich koordinierende Amidofunktion und die damit einhergehende erhöhte Flexibilität der Amidosilylpentadienid-Ligandensysteme maßgeblich für die deutlich stärkere Annäherung verantwortlich sein. Untermuert wird diese These dadurch, dass für die von Okuda *et al.* veröffentlichten Yttriumkomplexe **O**, **P1** und **P2** (Abbildung 100) ähnliche Ebenenabstände vorgefunden werden können (**O**: 2.317/2.319 Å,^[56] **P1**: 2.327 Å,^[57a] **P2**: 2.331 Å^[57b]).

Die SE–N Bindungsabstände in den offenen *Constrained Geometry* Komplexen liegen zwischen 2.275(2) Å und 2.227(2) Å. Diese Abstände liegen deutlich über der Summe der Kovalenzradien des Stickstoffs und der Seltenerdmetalle, sodass auch hier von einer rein

ionischen Bindung ausgegangen werden kann.^[65] Im Vergleich zu der erwarteten N–Y Bindungslänge von 2.5 Å,^[66] wird in der Verbindung **9a-Y-Cl** allerdings ein deutlich geringerer Abstand von 2.2451(19) Å beobachtet. Demnach muss zwischen einem leeren d-Orbital des Lewis-aziden Y-Atoms und dem besetzten p-Orbital des Stickstoffatoms eine stark ausgeprägte dative π -Wechselwirkung vorliegen (Abbildung 106). Die Amidofunktion agiert demnach als 3-Elektronen-Donorligand. Unter Berücksichtigung der 18-Valenzelektronenregel handelt sich bei der Yttriumverbindung **9a-Y-Cl** also um einen 16VE-Komplex.

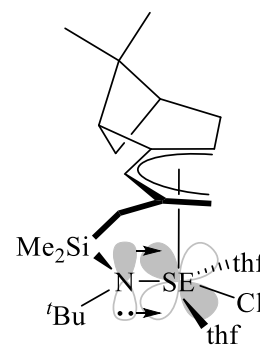


Abbildung 106. Dative π -Wechselwirkung zwischen SE und der Amidofunktion.

Die jeweils vorzufindenden SE–N Bindungsabstände weisen erneut auf eine Abhängigkeit der unterschiedlichen Ionenradien der Seltenerdmetallkationen hin. Die Differenz der Bindungslängen beträgt *ca.* 0.048 Å. Noch deutlicher wird diese Relation bei Betrachtung der Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen der beiden koordinierenden THF-Moleküle. In **9a-Gd-Cl** betragen die SE–O Bindungsabstände 2.4474(17) Å und 2.4431(18) Å, während sich diese für das kleinste hier verwendete Seltenerdmetallkation Tm^{3+} gerade einmal auf 2.3884(17) Å beziehungsweise 2.3736(17) Å belaufen. Hauptursache dieser besonderen Beobachtung ist die jeweils vorliegende Oxophilie der Seltenerdmetallkationen. Als Maß hierfür dient die Dissoziationsenergie D_0 der SE–O Bindungen. Bei Gadolinium und Yttrium beträgt diese $170 \pm 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, während für Erbium und Thulium deutlich geringe Werte von $144 \pm 55 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $122 \pm 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet werden konnten.^[67a,67b] Basierend auf diesen Werten lassen sich somit die unterschiedlichen Bindungsabstände zu den elektronegativen Stickstoff- und Sauerstoffatomen begründen. Ein analoges Verhalten liegt für die Bindungsabstände zu den Chloroliganden vor (**9a-Gd-Cl**: 2.6596(6) Å, **9a-Y-Cl**: 2.6256(6) Å, **9a-Er-Cl**: 2.6095(8) Å, **9a-Er-Cl**: 2.5963(6) Å).

Die Stickstoffatome der Amidofunktion sind jeweils trigonal-planar von der *tert*-Butylgruppe, dem Siliziumatom und dem Seltenerdmetallatom umgeben. Die Summe der Bindungswinkel beträgt idealerweise 360°. Demnach kann von einem sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom ausgegangen werden. Diese Annahme wird dadurch bestärkt, dass sich die N-Atome nahezu in der von den Yttrium-, Siliziumatomen und C16 aufgespannten Ebenen befinden. Die Abstände zu den Ebenen liegen zwischen 0.011 und 0.005 Å und sind somit vernachlässigbar klein. Obwohl eben diese Eigenschaft auch in den klassischen CGCs vorgefunden wird (Abbildung 100, **Q** und **P1**), können für die offenen CGCs deutlich geringere Si–N–Y Bindungswinkel beobachtet werden. Unabhängig vom Seltenerdmetallatom belaufen sich

diese für die Verbindungen **9a-SE-Cl** auf *ca.* 120 ° (**Q**: 104.2(2) °/103.7(2) °,^[56] **P1**: 104.9(3) °^[57a]).

Tabelle 29. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der offenen *Constrained Geometry* Komplexe des Typs **9a-SE-Cl**-thf₂ (SE = Gd, Y, Er und Tm).

	9a-Gd-Cl	9a-Y-Cl	9a-Er-Cl	9a-Tm-Cl
Ionenradius [Å];SE ³⁺ , KZ = 7 ^[50]	1.00	0.96	0.945	–
C1...C5	3.144	3.139	3.133	3.139
SE–C1	2.820(3)	2.802(3)	2.772(3)	2.793(3)
SE–C2	2.677(3)	2.651(2)	2.626(3)	2.624(2)
SE–C3	2.629(3)	2.597(2)	2.577(3)	2.563(2)
SE–C4	2.809(2)	2.783(2)	2.771(3)	2.764(2)
SE–C5	2.993(2)	2.968(2)	2.966(3)	2.954(2)
SE–Cl	2.6596(6)	2.6256(6)	2.6095(8)	2.5963(6)
SE–N	2.275(2)	2.2451(19)	2.236(3)	2.227(2)
SE–O1	2.4474(17)	2.4096(16)	2.399(2)	2.3884(17)
SE–O2	2.4431(18)	2.4070(16)	2.390(2)	2.3736(17)
Si–N–SE	120.23(11)	120.25(10)	119.57(13)	120.03(10)
C16–N–Si	122.65(17)	121.83(16)	122.1(2)	121.94(16)
C16–N–Si–C13	167.0(2)	166.94(18)	167.0(2)	166.50(19)
C16–N–SE	117.10(16)	117.91(14)	118.3(2)	118.03(15)
N–SE–Cl	128.55(6)	128.06(5)	127.46(7)	127.87(5)
N–SE–O1	87.33(7)	87.17(6)	86.87(9)	87.17(7)
N–SE–O2	94.52(7)	94.18(6)	94.13(9)	93.91(7)
O1–SE–O2	155.49(6)	154.82(5)	154.55(8)	154.73(6)
O1–SE–Cl	82.08(4)	81.88(4)	81.88(6)	81.87(4)
O2–SE–Cl	77.69(5)	77.53(4)	77.36(6)	77.57(5)
Pd _{pl.} –SE	2.330	2.302	2.279	2.279
Pd _{c.} –SE	2.344	2.315	2.293	2.290
Pd _{c.} –SE–Cl	121.1	120.6	120.3	120.2
Pd _{c.} –SE–N	110.3	111.3	112.2	111.9
Pd _{c.} –SE–O1	100.5	101.3	101.4	101.4
Pd _{c.} –SE–O2	101.7	101.6	101.7	101.6

Hervorgerufen wird diese Besonderheit dadurch, dass die *ansa*-Brücke, ähnlich wie in dem von Trifonov *et al.* publizierten Komplex **P2** (Abbildung 100), durch einen CH₂-Einheit verlängert ist (**P2**: (Si–N–Y) 121.70(9) °^[57b]). Als eine direkte geometrische Konsequenz dessen werden Bisswinkel von 110.3 ° bis 112.2 ° vorgefunden. Definiert wird dieser Winkel durch das Stickstoffatom der Amidoeinheit, dem Seltenerdmetallatom sowie dem Zentroiden der π -Donoreinheit. Im Vergleich zu den Verbindungen **Q** und **P1** sind die Bisswinkel um mindestens 15 ° größer (Cp_{c.}–Y–N; **Q**: 97.3 °/97.7 °, **P1**: 97.0 °, **P2**: 106.5 °). Selbst für Verbindung **P2**, dessen Strukturmotiv dem von **9a-SE-Cl** am ähnlichsten ist, wird ein

gespannteres System vorgefunden. Somit liegen für die hier dargestellten offenen *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe kleinere potentielle aktive Seiten vor.

6.2.3.6 Offene *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe (La-Nd)

Für die offenen *Constrained Geometry* Komplexe basierend auf den frühen Seltenerdmetallen Lanthan, Cer und Neodym sind ebenfalls Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden. Im Gegensatz zu den späten Seltenerdmetall-Komplexen werden Molekülstrukturen des Typs [(**9a**)SE(μ -Cl)(thf)]₂ erhalten. Sie kristallisieren in dem orthorhombischen Kristallsystem $P2_12_12_1$ mit jeweils zwei unabhängigen Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Abbildung 107 zeigt exemplarisch die Molekülstruktur eines der Moleküle von der Verbindung **9a-La-Cl**. Die Molekülstrukturen der Cer- und Neodymkomplexe weisen dabei ein identisches Strukturmotiv auf und befinden sich demzufolge im kristallographischen Anhang. Ausgewählte Bindungslänge und Bindungswinkel können aus den Tabellen 30 und 31 entnommen werden.

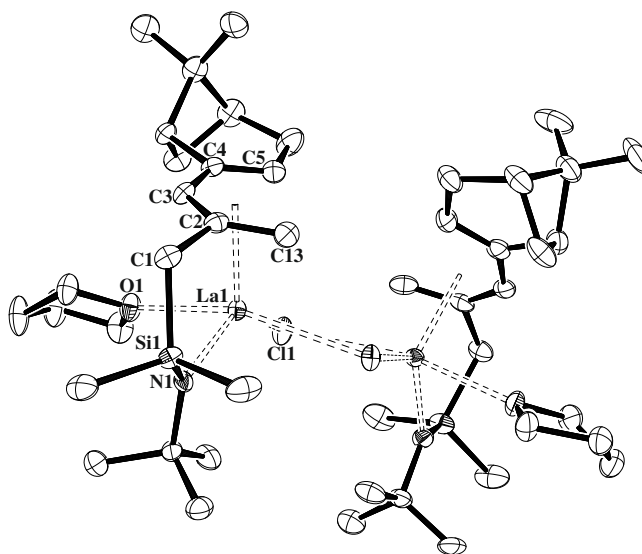


Abbildung 107. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **9a-La-Cl** (Molekül 1).

Aus den Molekülstrukturen der Verbindungen **9a-SE-Cl** (SE = La, Nd und Ce) wird ersichtlich, dass die beiden Seltenerdmetallatome jeweils durch zwei Chloroliganden, einer Pentadienyleinheit im η^5 -*U* Bindungsmodus, der Amidofunktion sowie einem THF Molekül koordiniert werden. Demzufolge liegt für die Seltenerdmetallatome eine Koordinationszahl von 7 vor. Die kürzesten Bindungsabstände werden auch hier für die Amidofunktionen beobachtet (2.341(4) Å bis 2.291(3) Å), während die SE–O Bindungen um mindestens 0.2 Å

länger sind.

Tabelle 30. Ausgewählte Bindungslängen [Å] der offenen *Constrained Geometry* Komplexe **9a-SE-Cl** (SE = La, Ce und Nd).^a

	9a-La-Cl		9a-Ce-Cl		9a-Nd-Cl	
C(1/24)···C(5/28)	3.188	3.211	3.182	3.217	3.167	3.196
SE(1/2)–C(1/24)	2.854(5)	2.855(5)	2.836(4)	2.817(4)	2.793(4)	2.786(4)
SE(1/2)–C(2/25)	2.794(4)	2.784(5)	2.752(4)	2.748(3)	2.714(3)	2.718(3)
SE(1/2)–C(3/26)	2.765(4)	2.766(5)	2.708(4)	2.731(3)	2.690(4)	2.692(3)
SE(1/2)–C(4/27)	2.953(5)	2.938(5)	2.935(3)	2.926(3)	2.917(3)	2.912(3)
SE(1/2)–C(5/28)	3.006(5)	3.041(5)	3.057(4)	2.989(4)	3.006(4)	2.964(3)
SE(1)···SE(2)	4.560		4.518		4.487	
SE(1/2)–Cl(1)	2.8981(12)	2.9130(12)	2.8547(9)	2.8883(9)	2.8319(8)	2.8571(8)
SE(1/2)–Cl(2)	2.8920(11)	2.8934(12)	2.8893(9)	2.8723(8)	2.8525(9)	2.8462(8)
SE(1/2)–N(1/2)	2.341(4)	2.338(4)	2.310(3)	2.319(3)	2.279(3)	2.291(3)
SE(1/2)–O(1/2)	2.567(3)	2.587(3)	2.574(2)	2.546(2)	2.528(3)	2.522(2)
Pd _{pl.1/2} –SE(1/2)	2.408	2.412	2.402	2.364	2.358	2.334
Pd _{c.1/2} –SE(1/2)	2.444	2.445	2.426	2.403	2.388	2.373
Pd _{c.1/2} –SE(1/2)–Cl(1)	121.4	104.1	122.0	104.1	120.8	104.3
Pd _{c.1/2} –SE(1/2)–Cl(2)	105.8	123.4	106.4	119.7	106.2	119.4
Pd _{c.1/2} –SE(1/2)–N(1/2)	106.1	106.3	106.7	106.6	107.8	108.1
Pd _{c.1/2} –SE(1/2)–O(1/2)	99.5	98.2	97.1	100.1	97.3	100.0
SE(1)–Cl(1)–SE(2)	103.39(4)		103.74(3)		104.15(3)	
SE(1)–Cl(2)–SE(2)	104.04(4)		103.27(3)		103.90(3)	
$\alpha_{pl.}$	55.9		51.1		50.8	

^a Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Durchschnittswerte beziehen sich nur auf ein Molekül.

Im Vergleich zu literaturbekannten Seltenerdmetall-Amido-Verbindungen sind auch hier die SE–N Bindungsabstände geringfügig kürzer, sodass von einem gewissen Anteil einer π -Wechselwirkung ausgegangen werden kann ([La{N(SiHMe₂)₂}₃(thf)₂]: 2.406±0.011 Å,^[68] [La{N(SiMe₃)₂}₃(OPPh₃)₂]: 2.41(2) Å,^[69] [La{N(SiMe₃)₂}₂(PPh₂)(OPPh₃)₂]: 2.40(2) Å,^[70] [(Cp*)₂La{N(SiMe₃)₂}]: 2.392(2) Å^[71a,71b]). Die kürzesten SE–C Bindungslängen weisen die mittleren Kohlenstoffatome C3 und C26 auf. Sie belaufen sich auf 2.765(4)/2.766(5) Å (**9a-La-Cl**), 2.708(4)/2.731(3) Å (**9a-Ce-Cl**) und 2.690(4)/2.692(3) Å (**9a-Nd-Cl**). Für die mittleren Pentadienylebenen können durchschnittlich Abstände von 2.408/2.412 Å bis 2.358/2.334 Å nachgewiesen werden. Analog zu den Verbindungen **9a-SE-Cl** (SE = Gd, Y, Er und Tm) kann die Koordinationsumgebung der frühen Seltenerdmetallatome somit als verzerrt trigonal bipyramidal beschrieben werden. Da die größten Bindungswinkel zwischen O(1/2)–SE(1/2)–Cl(1/2) vorliegen, werden die Sauerstoffatome der THF-Moleküle sowie die Chloroliganden auf die apikalen Positionen gesetzt. Für die Bisswinkel der frühen Seltenerd-

metall-Komplexe werden dagegen deutlich größere Werte gefunden, wobei dieser mit größer werdenden Ionenradius von **9a-Nd-Cl** (107.8 °/108.1 °) nach **9a-La-Cl** (106.1 °/106.3 °) abnimmt.

Die Stabilisierung von *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Chloro-Komplexen durch Dimerisierung konnte interessanterweise einzig anhand des Yttriumkomplexes **O** (Abbildung 100) nachgewiesen werden. Vorzugsweise liegt ein derartiges Verhalten in Verbindungen vor, die über sterisch weniger anspruchsvolle Reaktivfunktionen wie beispielsweise Hydrid verfügen.

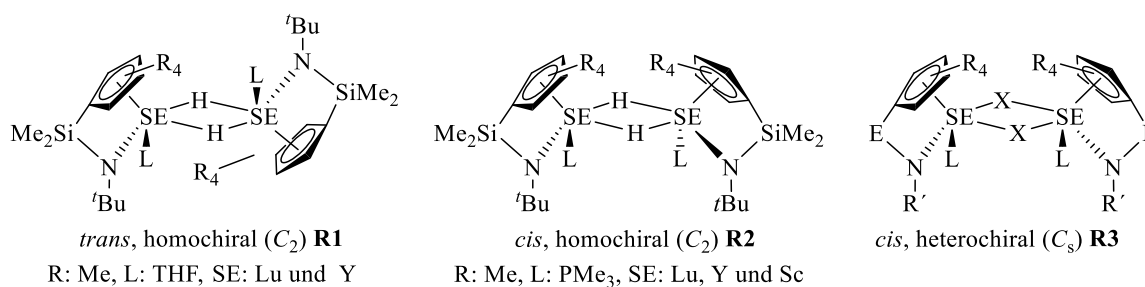


Abbildung 108. Geometrischen Anordnungen in dimeren CGCs.

Sowohl für den chloroverbrückten Komplex **O** als auch für die hydridoverbrückten Verbindungen $[\text{SE}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu})(\text{thf})(\mu\text{-H})]_2$ **R1** (Abbildung 108) findet eine *trans*-Orientierung der Cp-Liganden statt. In Abhängigkeit von der bevorzugten Angriffsrichtung der koordinierenden THF-Moleküle handelt es sich somit um heterochirale oder homochirale Dimere, die über eine C_i - beziehungsweise eine C_2 -Symmetrie verfügen. Dabei bezieht sich die Bezeichnung *trans*-ständig auf die entgegengesetzte Orientierung der beiden π -Donoreinheiten, während die Begrifflichkeiten homo- und heterochiral auf die an den Seltenerdmetallatomen vorzufindenden relativen Chiralitäten hinweisen.^[44b] Eine *cis*-Orientierung der π -Einheiten konnte bisher hingegen nur unter Verwendung von Trimethylphosphin als Lewis Base erzwungen werden (**R2**, Abbildung 108). Der Ionenradius der Seltenerdmetallatome nimmt dabei laut Okuda nur eine untergeordnete Rolle ein.^[56] Exemplarisch ist diese Hypothese anhand des *Constrained Geometry* Komplexes $[\text{SE}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu})(\text{PMe}_3)(\mu\text{-H})]_2$ basierend auf den Scandium,^[6b] Yttrium und Lutetium^[56] in der Abbildung 108 dargestellt. Obwohl das dreiwertige Scandium mit einem Ionenradius von 0.870 Å (KZ = 8) deutlich kleiner ist als die Lutetium- und Yttriumkationen (Sc: $r^{3+} = 0.977$ Å, Y: $r^{3+} = 1.019$ Å, KZ = 8)^[50] wird stets die gleiche geometrische Anordnung des Ligandensystems beobachtet. Ausschlaggebend für die Ligandenanordnung sind daher die sterischen Gegebenheiten der zusätzlich koordinierenden Lewis-Basen.

Tabelle 31. Ausgewählte Bindungswinkel [°] der offenen *Constrained Geometry* Komplexe **9a-SE-Cl** (SE = La, Ce und Nd).^a

	9a-La-Cl	9a-Ce-Cl	9a-Nd-Cl
Pd _{c,1} –SE(1)–SE(2)–Pd _{c,2}	29.0	25.7	24.6
O(1)–SE(1)–SE(2)–O2	156.9	156.4	155.7
N(1/2)–SE(1/2)–Cl(1)	132.23(9)/101.13(11)	130.91(8)/99.46(7)	131.00(8)/99.31(8)
N(1/2)–SE(1/2)–Cl(2)	97.66(10)/129.70(10)	97.70(8)/133.38(7)	98.13(8)/132.22(7)
N(1/2)–SE(1/2)–O(1/2)	87.17(12)/87.22(13)	88.02(10)/86.44(9)	88.00(10)/86.56(10)
N(1/2)–Si(1/2)–C(13/36)	107.7(2)/107.6(2)	107.02(17)/107.66(15)	106.71(16)/107.61(15)
O(1/2)–SE(1/2)–Cl1	80.37(8)/152.70(8)	80.75(6)/152.22(6)	80.43(6)/151.70(6)
O(1/2)–SE(1/2)–Cl2	151.72(8)/79.15(8)	152.93(6)/80.98(6)	152.41(6)/80.61(6)
Cl1–SE(1/2)–Cl(2)	75.79(3)/75.54(3)	75.52(2)/75.27(3)	75.25(2)/74.96(2)
Si(1/2)–N(1/2)–C(16/39)	75.54(3)/123.5(3)	123.0(2)/123.1(2)	122.9(2)/123.0(2)
SE(1/2)–N(1/2)–Si(1/2)	120.49(19)/121.2(2)	120.27(17)/121.20(14)	120.55(16)/120.48(14)
SE(1/2)–N(1/2)–C(16/39)	115.7(3)/114.6(3)	115.6(2)/115.2(2)	115.6(2)/115.9(2)

^a Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Durchschnittswerte beziehen sich nur auf ein Molekül.

Ausgehend von den Molekülstrukturen der offenen *Constrained Geometry* Komplexe **9a-SE-Cl** (SE = La, Nd und Ce) liegt ausschließlich eine *cis*-Orientierung der beiden π -Donorheiten vor. Interessanterweise sind die offenen Seiten der Pentadienyleinheiten jeweils zueinander gerichtet. Um intramolekulare Wechselwirkungen primär zwischen den *tert*-Butylgruppen zu minimieren, sind die Pentadienylebenen gegeneinander gekippt. Abhängig vom Ionenradius liegt der Winkel zwischen den beiden Pentadienylebenen bei 55.9 ° (**9a-La-Cl**), 51.1 ° (**9a-Ce-Cl**) und 50.8 ° (**9a-Nd-Cl**). Eine direkte geometrische Konsequenz dessen ist, dass die durchschnittlichen Pd_{c,1}–SE(1)–SE(2)–Pd_{c,2} Torsionswinkel geringfügig größer als 0 ° sind (**9a-La-Cl**: 29.0 °, **9a-Ce-Cl**: 25.7 °, **9a-Nd-Cl**: 24.6 °). Die THF-Moleküle hingegen koordinieren von entgegengesetzter Seite an die Seltenerdmetallatome (O(1)–SE(1)–SE(2)–O(2): 156.9(1) ° (**9a-La-Cl**), 156.38(9) ° (**9a-Ce-Cl**), 155.7(1) ° (**9a-Nd-Cl**)).

Trotz des deutlich höheren sterischen Anspruchs des hier verwendeten Ligandensystems werden nach der von Okuda postulierten Nomenklatur somit nahezu C₂-symmetrische Verbindungen erhalten, in denen die relativen Chiralitäten der Seltenerdmetallatome als homochiral bezeichnet werden können. Die C₂-Achse befindet sich dabei innerhalb der SE₂Cl₂-Kerne. Die zentralen viergliedrigen SE(1)–Cl(1)–Cl(2)–SE(2)-Ringe liegen annähernd in einer Ebene. Die SE–Cl Bindungslängen liegen zwischen 2.9130(12)–2.8920(11) Å (**9a-La-Cl**), 2.8547(9)–2.8893(9) Å (**9a-Ce-Cl**) und 2.8319(8)–2.8571(8) Å (**9a-Nd-Cl**). Die zu der N^tBu-Gruppe *trans*-ständigen Chloroliganden sind aufgrund des *trans*-Effekts geringfügig dichter an die Seltenerdmetallatome angeordnet. Die SE(1)–Cl(1/2)–SE(2) Bindungswinkel liegen zwischen 103.27(3) ° und 104.15(3) °. Die Abstände zwischen den beiden

Seltenerdmetallatomen nehmen dabei von **9a-La-Cl** (4.560 Å) nach **9a-Nd-Cl** (4.487 Å) mit kleiner werdenden Ionenradien geringfügig ab. Im Vergleich zu den Molekülstrukturen des Typs $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{SE}(\mu\text{-Cl})]_2$ zeigt sich, dass es sich jedoch um ausgesprochen kurze SE(1)–SE(2) Kontakte handelt ($[(\eta^5\text{-CpCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{La}(\mu\text{-Cl})]_2$: 4.709 Å^[72], $[(\eta^5\text{-}^i\text{BuCp})_2\text{Ce}(\mu\text{-Cl})]_2$: 4.571 Å,^[73] $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})]_2$: 4.519 Å,^[74] $[(\eta^5\text{-}^i\text{Bu}_2\text{Cp})_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})]_2$: 4.531 Å,^[75] $[(\eta^5\text{-}^i\text{BuCp})_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})]_2$: 4.326 Å^[76]). Ausgehend von den Metallocenen bewirkt die Substitution eines Cp-Liganden durch eine sterisch weniger anspruchsvolle Donorfunktion, wie der Amidogruppe, eine stärkere Annäherung der beiden Metallatome.

Neben der Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse sind für die Yttrium- und Lanthanverbindungen vollständige NMR-spektroskopische Untersuchungen in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Bei den paramagnetischen Verbindungen ist hingegen aufgrund der Komplexität der NMR Spektren darauf verzichtet worden. Ausgewählte ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen der Pentadienylfragmente sind der Tabelle 32 zu entnehmen. Im Einklang mit den Ergebnissen der Molekülstrukturen kann ausschließlich die *U*-Konformation der Pentadienylfragmente auch in Lösung nachgewiesen werden. Die hierfür charakteristische NOE-Fernkopplung zwischen den terminalen Protonen H1-*endo* und H5 ist exemplarisch anhand von **9a-Y-Cl** in der Abbildung 109 dargestellt.

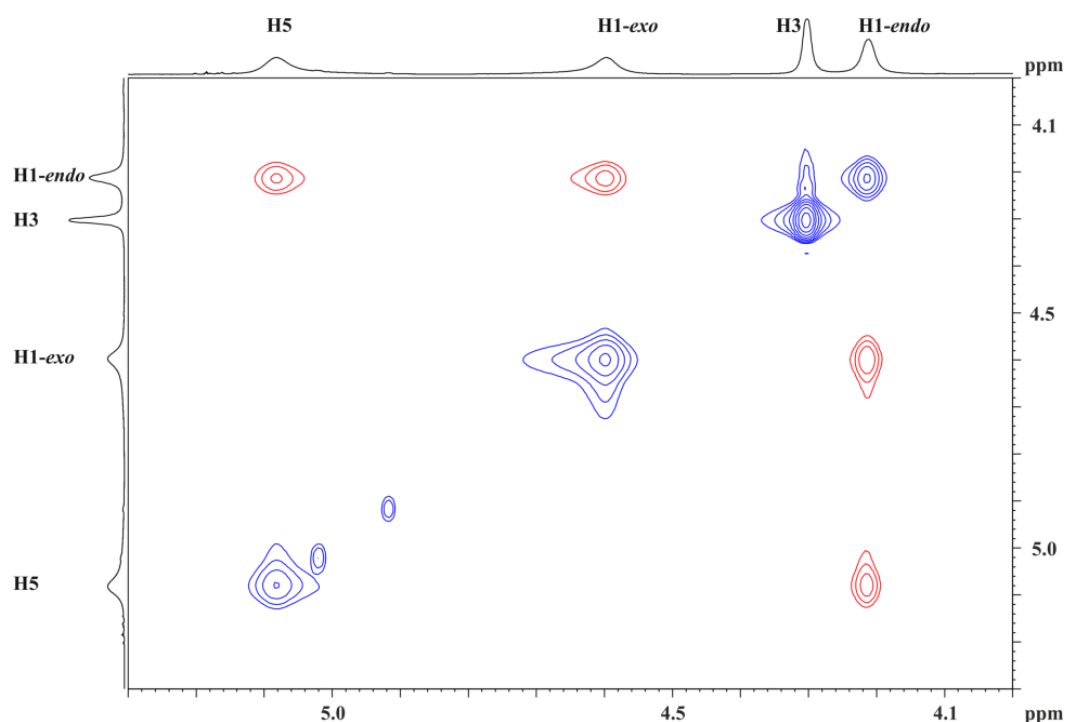


Abbildung 109. Teilausschnitt des NOESY-Spektrums von **9a-Y-Cl** in Benzol-*d*₆ (298 K).

Da für **9a-La-Cl** nur ein Signalsatz vorliegt, ist eine Dissoziation der dimeren Struktur nicht auszuschließen. Obwohl sich die Ionenradien der beiden Seltenerdmetalle signifikant unterscheiden, hat dies nur einen untergeordneten Einfluss auf die Resonanzen in den jeweiligen ^1H -NMR Spektren. Mit Ausnahme des Signals für H5 können für Pentadienylprotonen in der Lanthanverbindung nur geringfügige Tieffeldverschiebungen der entsprechenden Resonanzen beobachtet werden. Für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen sind die Tieffeldverschiebung hingegen mit Ausnahme des Signals für C5 signifikanter. Am gravierendsten ist der Unterschied für die Resonanzen der mittleren Kohlenstoffatome. In der Yttriumverbindung wird das Signal für C3 bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 89.8 \text{ ppm}$ beobachtet, während in **9a-La-Cl** die Resonanz bei $\delta = 95.7 \text{ ppm}$ detektiert wird. Selbst im Vergleich zu dem Tris-Pentadienyl-Komplex **3a-La** erscheint diese Resonanz in einem deutlich tieferen Feld.

Tabelle 32. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten für **9a-Y-Cl**, **9a-La-Cl** und dem Tris-Pentadienyl-Komplex **3a-La** in Benzol- d_6 bei 298 K [ppm].

	9a-Y-Cl	9a-La-Cl	3a-La		9a-Y-Cl	9a-La-Cl	3a-La
H1- <i>exo</i>	4.60 (s)	4.78 (s)	4.04 (d)	C1	88.3	91.2	79.9
			$J = 2.04 \text{ Hz}$	C2	148.5	151.5	145.9
H1- <i>endo</i>	4.21 (s)	4.31 (d)	2.65 (s)	C3	89.8	95.7	92.2
		$J = 2.51 \text{ Hz}$		C4	153.1	155.4	151.8
H3	4.30 (s)	4.52 (d)	4.35 (d)	C5	99.7	99.0	97.0
		$J = 1.76 \text{ Hz}$	$J = 2.27 \text{ Hz}$				
H5	5.08 (brs)	5.03 (brs)	4.16 (brs)				

Unter der Annahme, dass in Lösung und in den Molekülstrukturen eine identisches Koordinationsverhalten des dianionischen Amidosilylpentadienylliganden **9a** an das Seltenerdmetallatom vorliegt, kann diese Beobachtung auf die jeweils vorliegenden SE–C Bindungsabstände zurückgeführt werden. Identisch zu den Tris-Pentadienyl-Verbindungen befinden sich die mittleren Kohlenstoffatome am dichtesten an den Metallatomen. Da das mittlere Kohlenstoffatom C3 in **9a-La-Cl** mit $2.65(4) \text{ \AA}/2.766(5) \text{ \AA}$ längere Bindungsabstände aufweist als in dem Yttriumkomplex ($\text{Y}–\text{C3 } 2.597(2) \text{ \AA}$) lässt sich somit die Hochfeldverschiebung von *ca.* 6 ppm erklären (vgl. 2.758 ± 0.023 (**3a-La**)). Im Vergleich zu **3a-La** fällt zudem auf, dass durch Einführung des Dimethylsilyl-Henkels eine deutliche Hochfeldverschiebung von *ca.* 1.5 ppm für die endozyklischen Protonen (*H1-endo*) induziert wird, nicht aber für die exozyklischen.

6.2.4 Hexamethyldisilazid als Reaktivfunktion

Im vorausgegangenen Kapitel sind ausschließlich *Constrained-Geometry* Komplexe beschrieben worden, in denen als Reaktivfunktion Chloroliganden vorliegen und die mittels Salzmetathese zugänglich sind. Ausgehend von den cyclopentadienylbasierenden Seltenerdmetall-Verbindungen konnten in den letzten Jahren allerdings eine Vielzahl an unterschiedlichen Reaktivfunktionen eingeführt werden. Bemerkenswert ist, dass diese direkt aus dem freien Liganden **S** eingeführt werden können (Abbildung 110). Bereits 1999 berichteten Okuda *et al.* von einer salzfreien Alkaneliminierung. Ausgehend von dem freien Liganden konnte durch Zugabe von $[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ das Strukturmotiv **T1** erhalten werden. Durch die anschließende Umsetzung mit Diwasserstoff oder Phenylsilan ist zudem die Isolierung von Hydridospezies möglich gewesen.^[77a,77b]

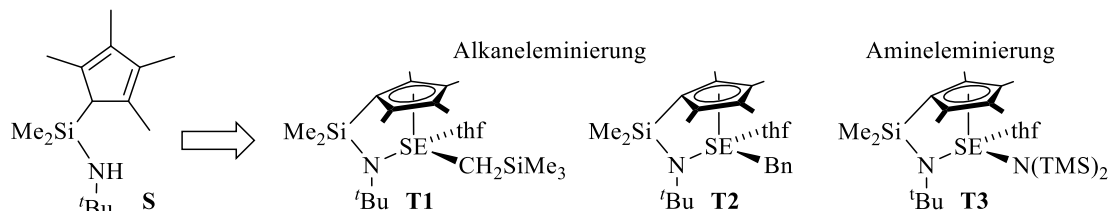
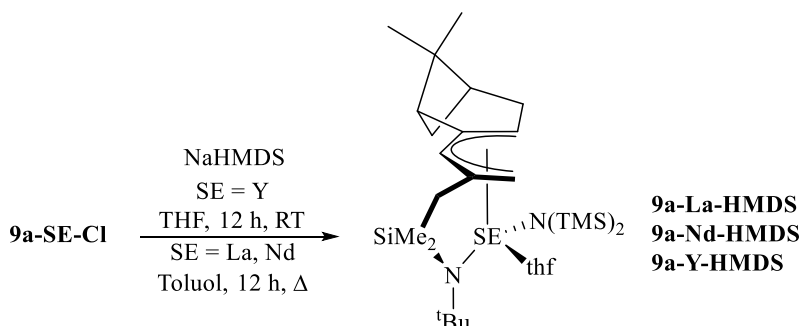


Abbildung 110. Modifikationsmöglichkeiten der Reaktivfunktion.

Wenige Jahre später konnten Hou *et al.* zeigen, dass diese Syntheseroute auch für die späten Seltenerdmetalle Ytterbium und Lutetium anwendbar ist. Anstelle des Neosilyl-Liganden konnten Benzylderivate wie unter anderem *o*-*N,N*-Dimethylaminobenzyl an die Seltenerdmetallatome koordiniert werden (Abbildung 110, **T2**).^[78a,78b] Analog zu dem von Harder publizierten Fluorenylkomplex $[9-tBuNSiMe_2\text{-Fluorenyl}-(o\text{-}Me_2N\text{-}C_6H_4CH_2)Y(THF)]^{[79]}$ wird hierbei eine zusätzliche Stabilisierung der Reaktivfunktion durch die simultane Koordination des Alkylrestes und der Aminofunktion erreicht. Neben den Alkylsubstituenten konnten zudem stickstoffhaltige Reaktivfunktionen mittels Amineliminierung eingeführt werden. Vorzugsweise wird hierbei das Hexamethyldisilazid (HMDS) vorgefunden, wobei das Strukturmotiv **T3** erhalten wird (Abbildung 110).^[42a,80] Der wesentliche Nachteil bei der Verwendung dieser Syntheseroute ist jedoch, dass sie lediglich für Ligandsysteme eingesetzt werden kann, in denen die π -Donoreinheit über eine hohe CH-Azidität verfügt. Da dies im Falle der Pentadienyl-Liganden nicht gegeben ist, erfolgt die Modifikation der Reaktivfunktionen ausschließlich durch Salzmetathese. Der primäre Fokus soll zunächst auf der Herstellung von Hexamethyldisilazid-Verbindungen liegen, während im Kapitel 6.2.5 auf Tetrahydridoborat-Komplexe eingegangen wird.

6.2.4.1 Offene *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-HMDS-Komplexe

Ausgangsmaterialien für die Herstellung der offenen *Constrained-Geometry* Seltenerdmetall-HMDS-Komplexe stellen die in den Kapiteln 6.2.3.5 und 6.2.3.6 isolierten Verbindungen **9a-SE-Cl** der Seltenerdmetalle Yttrium, Lanthan und Neodym dar. Bei der Umsetzung von **9a-Y-Cl** mit einem Äquivalent an Natrium-Hexamethyldisilazid (NaHMDS) wird THF als Lösungsmittel eingesetzt. Der Reaktionsansatz wird für mindestens 12 h bei Raumtemperatur gerührt (Schema 19). Da es sich bei den Lanthan- und Neodymverbindungen um dimere Spezies handelt, müssen diese zunächst aufgebrochen werden, um mit NaHMDS zu reagieren. Dazu müssen die Reaktionsansätze für 12 h unter Verwendung von Toluol refluxiert werden. Bevor die jeweiligen Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt werden, wird zunächst das bei den Salzmetathesen entstehende Natriumchlorid durch Filtration separiert.



Schema 19. Darstellung der offenen *Constrained Geometry* HMDS-Komplexe **9a-SE-HMDS**.

Anschließend werden die Rückstände in Hexan gelöst und erneut filtriert. Zu den resultierenden Lösungen werden wenige Tropfen an THF gegeben. Da das NaHMDS selbst in geringsten Mengen THF löslich ist, muss diese Reihenfolge der Aufarbeitung strikt eingehalten werden. Im Gegensatz zu den *Constrained Geometry* Chloro-Komplexen erfolgt die Lagerung der Lösungen für 12 h bei einer Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sollten wider Erwarten noch immer Spuren an Natrium-Hexamethyldisilazid vorhanden sein, können diese durch das Erwärmen der Kristallisationsansätze auf Raumtemperatur entfernt werden. Während die Verbindungen **9a-SE-HMDS** im kristallinen Zustand bleiben, löst sich das NaHMDS auf. Durch Abdekantieren der Lösungen werden die *Constrained Geometry* HMDS-Komplexe in moderaten Ausbeuten nahezu analysenrein erhalten. Für die ^1H -NMR Resonanzen der HMDS-Gruppen beobachtet man in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur jeweils stark verbreiterte Singulett bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 0.36\text{ ppm}$ (**9a-La-HMDS**) und 0.42 ppm (**9a-Y-HMDS**), während die Protonen der Dimethylsilylgruppen als scharfe Singulett erscheinen (**9a-La-HMDS**: $\delta = 0.43$ und 0.32 ppm , **9a-Y-HMDS**: $\delta = 0.45$ und 0.34 ppm).

Die Molekülstrukturen dieser Verbindungen weisen ein identisches Strukturmotiv auf. In der Abbildung 111 befinden sich exemplarisch die ORTEP-Darstellungen der Yttrium- und Lanthanverbindung, während die für **9a-Nd-HMDS** in dem kristallographischen Anhang vorzufinden ist.

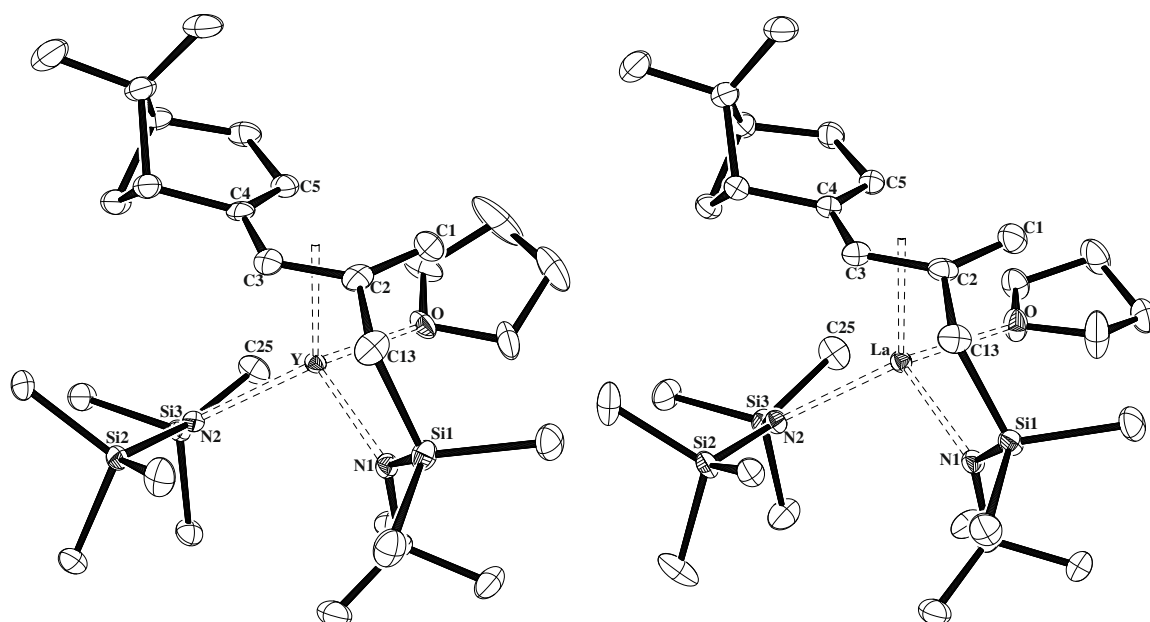


Abbildung 111. ORTEP-Darstellungen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **9a-Y-HMDS** (links) und **9a-La-HMDS** (rechts).

Die Yttriumverbindung **9a-Y-HMDS** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Bei den Verbindungen der frühen Seltenerdmetalle Lanthan und Neodym wird hingegen jeweils die trikline Raumgruppe $P1$ mit ebenfalls einem Molekül in der asymmetrischen Einheit vorgefunden.

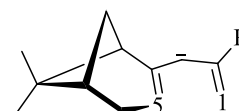
Identisch zu den *Constrained Geometry* Chloro-Komplexen kann für die Pentadienyleinheit jeweils der η^5 -U-Bindungsmodus nachgewiesen werden, in dem für die mittleren Kohlenstoffatome stets die kürzesten Abstände zu den Seltenerdmetallatomen vorliegen (Y–C(3) 2.5322(19) Å, Nd–C(3) 2.631(2) Å, La–C(3) 2.7019(16) Å). Die negative Ladung des Pentadienylfragments ist somit auch in dieser Verbindungsklasse ausschließlich an der C3-Position lokalisiert. Die Bindungslängen zu den übrigen Pentadienyl-Kohlenstoffatomen nehmen sukzessive in Richtung der terminalen zu. Interessanterweise werden entgegen der Verbindungen **9a-SE-Cl** (SE = Y, Nd und La) die längsten Abstände zu den C1-Atomen vorgefunden. Diese Besonderheit spiegelt sich ebenfalls in den Abwinkelungen der betreffenden Kohlenstoffatome aus den Pentadienylebenen wider, die in diesem Fall durch die Atome C2 bis C4 definiert sind (Tabelle 33). Sowohl in den offenen Seltenerdmetall-Metallocenen als auch in den *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-Chloro-Komplexen sind

die terminalen Kohlenstoffatome C1 und C5 stets zu dem Seltenerdmetallatom geneigt.

Tabelle 33. Abwinklung der terminalen Kohlenstoffatome sowie des C2-Substituenten von der C2-C3-C4 Ebene [°].

	C1	C5	R
3a-Y	8.7/6.6	2.8/6.6	-5.3/-3.5
9a-Y-Cl	1.5	3.5	9.3
9a-Y-HMDS	1.3	14.8	6.4
3a-Nd	16.2/17.9/12.9	12.9/9.6/10.5	-14.4/-15.2/-10.7
9a-Nd-Cl^a	5.4/5.6	9.3/11.6	5.0/5.5
9a-Nd-HMDS	-1.1	13.5	7.8
3a-La^a	14.3/15.6/13.9	6.5/3.8/5.8	-9.7/-10.5/-10.4
9a-La-Cl^a	4.0/3.1	9.6/8.2	6.8/5.9
9a-La-HMDS	-1.7	12.0	7.7

^a Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Winkel beziehen sich auf Molekül 1. Das negative Vorzeichen zeigt an, dass das entsprechende Atom beziehungsweise der Rest von der Ebene weg zeigt.



Dies wird zwar in **9a-Y-HMDS** ebenfalls beobachtet, die Differenz zwischen den beiden Winkeln ist mit 13.5 ° jedoch signifikant größer ($\Delta = 5.9^\circ/0^\circ$ (**3a-Y**), $\Delta = 2.0^\circ$ (**9a-Y-Cl**)). Bei den Neodym- und Lanthanverbindungen befinden sich die C1-Atome sogar oberhalb dieser Ebene, sodass sie jeweils von den Seltenerdmetallatomen geringfügig wegorientiert sind. Die mittleren Ebenen (C1-C5) befinden sich hingegen im Vergleich zu den einzigen, literaturbekannten Verbindungen (Abbildung 112^[42a,80,81]), die über ein ähnliches Strukturmotiv verfügen, in einem nahezu identischen Längenbereich. In Abhängigkeit vom Ionenradius nimmt dieser von **9a-Y-HMDS** (2.354 Å) nach **9a-La-HMDS** (2.503 Å) zu.

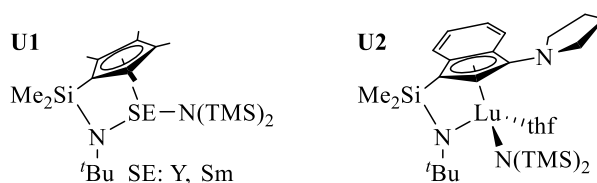


Abbildung 112. Literaturbekannte *Constrained-Geometry*-HMDS-Komplexe.

Neben der η^5 -gebundenden Pentadienyleinheit koordinieren jeweils die Amidofunktion, die HMDS-Gruppe sowie ein THF-Molekül an die Seltenerdmetallatome, sodass sich für diese eine Koordinationszahl von 6 ergibt. Im Gegensatz zu den Verbindungen **U1** (Abbildung 112) wird demnach eine zusätzliche Absättigung der Metallatome durch ein Lösungsmittelmolekül benötigt. Im Vergleich zu **9a-SE-Cl** (SE = La, Nd und Y) werden geringfügig längere Abstände der Sauerstoffatome zu den entsprechenden Seltenerdmetallatomen gefunden (Tabelle 34). Somit wird eine *pseudo* tetraedrische Geometrie um das Seltenerdatom

beobachtet. Die Winkel des verzerrten Tetraeders liegen für **9a-Y-HMDS** in einem Bereich zwischen 96.29 ° bis 128.47(5)° (**9a-Nd-HMDS**: 96.52 ° bis 129.93(6) °, **9a-La-HMDS**: 96.95 ° bis 128.93(4) °) (Tabelle 35). Die Abweichung von der idealen 109 ° Anordnung wird dabei insbesondere durch die koordinierenden N^tBu-Gruppen verursacht.

Tabelle 34. Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindungen **9a-SE-HMDS**.

	9a-Y-HMDS	9a-Nd-HMDS	9a-La-HMDS
SE–C(1)	3.014(2)	3.146(4)	3.183(2)
SE–C(2)	2.6875(18)	2.790(2)	2.8476(16)
SE–C(3)	2.5322(19)	2.631(2)	2.7019(16)
SE–C(4)	2.7896(18)	2.861(4)	2.914(2)
SE–C(5)	2.924(2)	2.993(2)	3.0393(17)
SE–N(1)	2.2296(16)	2.298(2)	2.3581(13)
SE–N(2)	2.2601(15)	2.3385(18)	2.3961(13)
SE–O	2.4149(14)	2.5514(17)	2.6044(12)
Pd _{pl,I} –SE	2.354	2.444	2.503
Pd _{c,I} –SE	2.351	2.460	2.521
Pd _{c,I} –SE–N(1)	110.54	107.85	106.30
Pd _{c,I} –SE–N(2)	118.48	117.80	118.87
Pd _{c,I} –SE–O(1)	96.29	96.52	96.95
N(1)–SE–N(2)	104.13(5)	104.68(7)	105.28(5)
N(1)–SE–O	96.59(5)	97.18(6)	97.05(4)
N(2)–SE–O	128.47(5)	129.93(6)	128.93(4)

Die Stickstoffatome sind zwischen 2.2296(16) Å (**9a-Y-HMDS**) und 2.3581(13) Å (**9a-La-HMDS**) von dem jeweiligen Seltenerdmetallatom entfernt. Die Bindungsabstände zu den stickstoffhaltigen HMDS-Gruppen sind geringfügig länger. Eben diese Beobachtung trifft auch auf die cyclopentadienylbasierenden Verbindungen **U1** sowie dem Indenylderivat **U2** zu (Abbildung 112), wobei mit steigender Koordinationszahl die Differenz kleiner wird. Ebenfalls von der Koordinationszahl abhängig sind die Pd_{c,I}–SE–N(2)-Winkel, die mit *ca.* 118 ° in einem nahezu identischen Bereich zu **U2** (118.2 °) vorliegen, jedoch signifikant größer sind als in **U1** (SE = Y 136.6 °, SE = Sm 138.2 °). Unabhängig von der Anzahl der koordinierenden Liganden, sehr wohl aber von der Größe der Zentralatome sind neben den SE–Ebenenabständen die Pd_{c,I}–SE–N(1)-Bisswinkel. Analog zu den *Constrained Geometry* Chloro-Komplexen wird für das kleinste Seltenerdmetallatom Yttrium der größte Bisswinkel von 110.54 ° beobachtet. Für die Neodym- und Lanthanverbindungen betragen diese Winkel hingegen nur 107.85 ° beziehungsweise 106.30 °. Hervorgerufen durch die um eine CH₂-Einheit verlängerte Brücke sind diese Werte aber deutlich größer als in den klassischen *Constrained Geometry* Komplexen (**U1**: 97.7 ° SE = Y, 95.3 ° SE = Sm, **U2**: 99.8 °).

Während in den *CG*-Seltenerdmetall-Chloro-Komplexen die Reaktivfunktion von der offenen Seite der Pentadienyleinheit an das Seltenerdmetallatom koordinieren, erfolgt die Anlagerung der HMDS-Gruppe aufgrund des höheren sterischen Anspruchs ausschließlich von der geschlossenen Seite. Demnach finden sich zwischen den beiden Stickstoffatomen und dem Seltenerdmetallatom Bindungswinkel von $104.13(5)^\circ$ (**9a-Y-HMDS**), $104.68(7)^\circ$ (**9a-Nd-HMDS**) beziehungsweise $105.25(5)^\circ$ (**9a-La-HMDS**). Im Vergleich zu der von Evans *et al.* publizierten Verbindung **U2** werden somit trotz nahezu identischer Ionenradien der Seltenerdmetallatome Yttrium und Lutetium (KZ = 6: Lu^{3+} 0.861 Å, Y^{3+} 0.900 Å)^[50] sowie identischer Koordinationszahl deutlich kleinere Bindungswinkel beobachtet (**U2**: N(1)–Lu–N(2) $114.12(11)^\circ$). Danach hat der sterisch anspruchsvolle Bizeklus einen entscheidenden Einfluss auf die Orientierung der Reaktivfunktion.

Bei näherer Betrachtung der Bindungssituation der HMDS-Liganden wird ersichtlich, dass die Stickstoffatome jeweils eine *pseudo* trigonal-planare Koordinationssphäre aufweisen. Im Gegensatz zu der geometrischen Umgebung der N^tBu -Gruppe sind die Abweichungen von einer idealen trigonalen Anordnung deutlich größer (Tabelle 35), sodass neben den sterischen Gegebenheiten des Ligandensystems elektronische Wechselwirkungen maßgeblich für diese Beobachtung sein müssen. Häufig in der Literatur diskutiert werden diesbezüglich die β -agostischen $\text{SE}\cdots\text{Si}-\text{CX}$ -Wechselwirkungen (X = H und Me).^[82a-e] Ein charakteristisches Maß für eine derartige Wechselwirkung sind die unterschiedlichen Abstände zwischen den Seltenerdmetallatomen und dem Silizium- beziehungsweise Kohlenstoffatomen der SiX_3 -Gruppe (X = Me). Exemplarisch sind in der Abbildung 113 ausgewählte Verbindungen dargestellt, für die diese besonderen Bindungseigenschaften gelten.

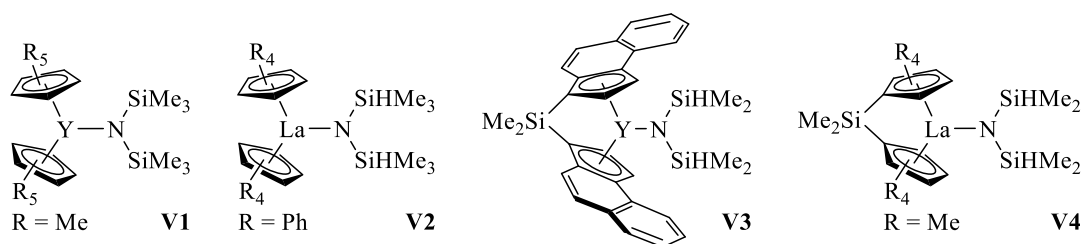


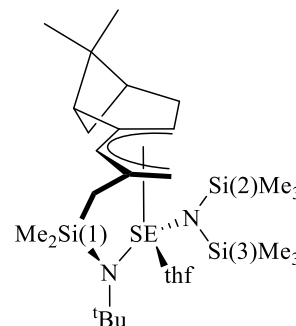
Abbildung 113. **V1** 3.218(2)/3.603(2), 3.331(2)/3.447(2) (SE = Y^[83]); **V2**^[82b] 3.472(2)/3.261(2), 3.889(2)/3.193(2); 3.4029(7)/3.4926(7) (SE = La^[71b]); **V3**^[84] 3.028(1)/3.034(1); **V4**^[84] 3.2440(9)/3.2460(9).

Im Vergleich zu den Verbindungen **V1-4** weisen die offenen *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-HMDS-Komplexe durchschnittlich längere SE–Si-Abstände auf (Tabelle 35). Dennoch können für die beiden Siliziumatome, beziehungsweise die daran gebundenen

Kohlestoffatome deutliche Längenunterschiede zu den jeweiligen Seltenerdmetallatomen vorgefunden werden. Die Si(3)-Atome lagern sich dabei jeweils dichter an die Seltenerdmetalle als die Si(2)-Atome ($\Delta(\text{SE}-\text{Si})$ 0.1569 Å (**9a-Y-HMDS**), 0.2203 Å (**9a-Nd-HMDS**), 0.2044 Å (**9a-La-HMDS**)). Dementsprechend liegen für die Kohlenstoffatome der Si(3)Me₃-Gruppen ebenfalls durchschnittlich kürzere Bindungsabstände vor. In der Yttriumverbindung befinden sich diese in einem Längenbereich von 4.882(2) Å bis 3.316(3) Å, während bei den Neodym- und Lanthanverbindungen der kürzeste Abstand 3.218(4) Å beziehungsweise 3.245(2) Å beträgt. Eine direkte geometrische Konsequenz dessen ist, dass die SE–N(2)–Si(3)-Winkel deutlich kleiner werden. Abhängig vom Ionenradius des Seltenerdmetallatoms liegt dieser zwischen 115.95(8) ° und 113.03(7) °, während für die Bindungswinkel zu den Si(2)-Atomen Werte zwischen 124.11(7) ° und 125.44(10) ° erhalten werden.

Tabelle 35. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **9a-SE-HMDS**.

	9a-Y-HMDS	9a-Nd-HMDS	9a-La-HMDS
SE–Si(2)	3.5368(6)	3.6144(9)	3.6420(6)
SE–C(Me)	5.017(2)	5.037(4)	5.038(3)
	4.700(2)	4.815(3)	4.872(2)
	3.737(2)	3.755(4)	3.715(2)
SE–Si(3)	3.3799(6)	3.3941(8)	3.4376(5)
SE–C(Me)	4.882(2)	4.956(3)	4.995(2)
	4.594(2)	4.545(4)	4.570(2)
	3.316(3)	3.218(4)	3.245(2)
SE–N(2)–Si(2)	124.92(8)	125.44(10)	124.11(7)
SE–N(2)–Si(3)	115.95(8)	113.34(9)	113.03(7)
Si(2)–N(2)–Si(3)	119.12(9)	121.18(11)	122.84(8)
Si(1)–N(1)–C(16)	121.28(13)	122.71(16)	123.33(10)
Si(1)–N(1)–SE	120.45(8)	120.71(10)	120.61(7)
SE–N(1)–C(16)	118.21(12)	116.56(14)	116.01(9)



Für die in der Abbildung 112 dargestellten Verbindungen trifft diese Beobachtung lediglich auf den von Marks *et al.* publizierten Lutetiumkomplex **U2** zu (Lu–Si 3.267(1) Å/3.523(1) Å). Bei den Yttrium- und Samariumverbindungen **U1** sind die Abstände nahezu identisch. Demnach können die SE–Si Bindungsabstände der *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-HMDS-Komplexe nicht ausschließlich auf SE···Si–CX Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Vielmehr haben die Koordinationszahlen und die daraus resultierenden sterischen Gegebenheiten der Komplexe einen primären Einfluss darauf.

6.2.5 Tetrahydridoborat als Reaktivfunktion

Die letzte Reaktivfunktion, die im Rahmen der offenen *Constrained Geometry* Komplexe untersucht worden ist, stellt die Tetrahydridoboratgruppe BH_4^- dar. Das Koordinationsverhalten des BH_4^- -Anions wurde bereits eingehend durch Marks^[85] und Ephritikhine^[86] untersucht. Basierend auf Übergangsmetallen, Hauptgruppenelementen und den f-Elementen (Lanthanoide, Actinoide) konnten somit eine Vielzahl an Metallorganen publiziert werden, die primär durch sterisch anspruchsvolle Derivate des Cyclopentadienyl-Liganden stabilisiert sind. Bei der Verwendung des Cp- und Cp*-Liganden konnte hingegen häufig die Ausbildung von Oligomeren oder Clustern beobachtet werden.^[87] Die Besonderheit des BH_4^- -Liganden besteht dabei vor allem darin, dass es in Abhängigkeit vom Metallatom und den sterischen Eigenschaften der zusätzlich koordinierenden Liganden zur Ausbildung verschiedener Haptizitäten befähigt ist (Abbildung 114). Insbesondere die Seltenermetall- BH_4^- -Verbindungen haben im Laufe der letzten Jahre für verstärktes wissenschaftliches und industrielles Interesse gesorgt. Ähnlich wie den Seltenerdmetall-Hydrid-Komplexen, denen einen ausgesprochen hohe katalytische Aktivität bezüglich der Polymerisation von α -Olefinen zugesprochen wird,^[44a,57a,88a,88b] konnte anhand von ausgewählten BH_4^- -Katalysatorsystemen unter anderem die selektive Polymerisation von Isopren realisiert werden.

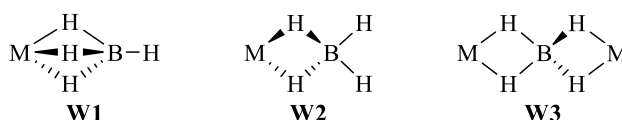


Abbildung 114. Bindungsmodi des Tetrahydridoboratanions.

Hierzu sind beispielsweise die in der Abbildung 115 schematisch dargestellten Monocyclopentadienyl-Komplexe **X1**^[89] und **X2**^[90] sowie das Metallocen **X3**^[91] und der *Constrained Geometry* Komplex **X4**^[92] verwendet worden, in denen das BH_4^- -Anion vornehmlich trihapto gemäß **W1** (Abbildung 114) an das Seltenerdmetallatom koordiniert ist. In Abhängigkeit von den Additiven konnte gezielt 1,4-*trans*- und 1,4-*cis*-Polyisopren isoliert werden.^[93] Neben den CGCs des Typs **X4**, sind zudem erste Seltenermetall- BH_4^- -Verbindungen synthetisiert worden, in denen die Metallatome durch Alkoxidfunktionen zusätzlich stabilisiert werden. Als Ligandensysteme wurden hierzu das Bis(2-methoxyethylcyclopentadienyl)^[94] und Bis(2-methoxyethylindenyl)^[95] eingesetzt. Pentadienyl-Liganden als π -Donoreinheit in entsprechenden Seltenermetall- BH_4^- -Komplexen sind dagegen vollkommen unbekannt.

Da sich die von Taube *et al.* publizierten Seltenerdmetall-Pentadienyl-Verbindungen jedoch

bereits als sehr aktive Katalysatoren in der Polymerisation von 1,4-Butadien erwiesen haben,^[96a,96b] sollen im Folgenden entsprechende Tetrahydridoborat-Komplexe hergestellt und bezüglich ihrer Struktur- und Bindungsparameter untersucht werden.

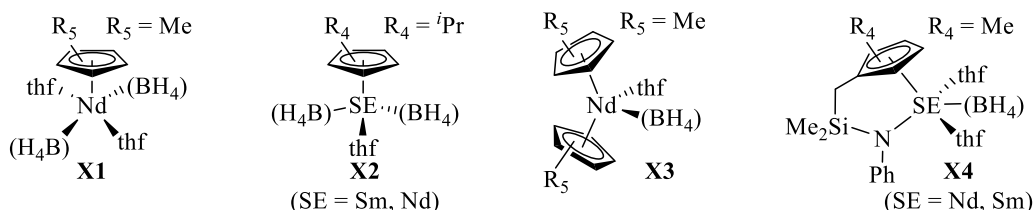
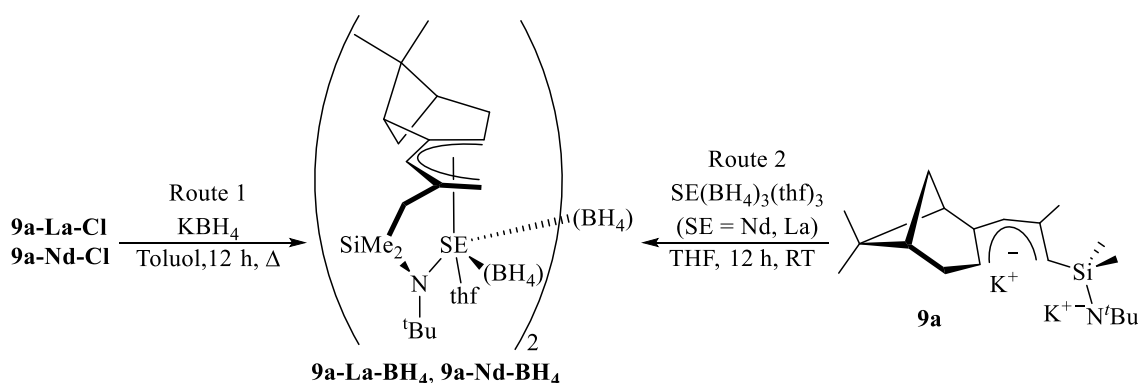


Abbildung 115. Präkatalysatoren zur Polymerisation von Isopren.

6.2.5.1 Offene *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-BH₄-Komplexe

Die Herstellung der offenen *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-BH₄-Komplexe **9a-SE-BH₄** (SE = La, Nd) kann auf zwei unterschiedlichen Syntheserouten erfolgen (Schema 20). Einerseits können hierfür die unter Kapitel 6.2.3.5 isolierten Lanthan- und Neodym-Verbindungen **9a-SE-Cl** mit einem Äq. an KBH₄ umgesetzt werden. Da die dimeren Strukturen der Ausgangsmaterialien zunächst aufgebrochen werden müssen, werden die Reaktionen in Toluol unter Rückfluss durchgeführt. Andererseits können auch die Seltenerdmetall-Borhydride [SE(BH₄)₃(thf)₃] (SE = La, Nd)^[89] mit dem Dikalium-Amidosilylpentadienid **9a** in THF bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht werden.



Schema 20. Darstellung der offenen *Constrained Geometry* BH₄-Komplexe **9a-SE-BH₄** (SE = La, Nd).

Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgt auf analoge Weise. Hierbei wird zunächst das jeweils bei den Reaktionen anfallende Kaliumchlorid beziehungsweise Kaliumborhydrid durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel nahezu vollständig am Ölpumpenvakuum entfernt. Die Rückstände werden in Hexan gelöst und die Reaktionslösungen bei

Raumtemperatur aufbewahrt. Da die Rückstände jedoch nicht vollständig im apolaren Lösungsmittel löslich sind, muss tropfenweise THF hinzugegeben werden, sodass letztendlich konzentrierte Hexan-THF-Lösungsmittelgemische (5 : 1) vorliegen. Dabei gilt es allerdings zu berücksichtigen, dass die Ausgangsverbindungen **9a-SE-Cl** und $[\text{SE}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3]$ ebenfalls eine hohe Löslichkeit in THF aufweisen. Die Isolierung von analysenreinen Produkten ist daher nur schwer möglich.

Für die diamagnetische Verbindung **9a-La-BH₄** sind NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Basierend auf den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen kann belegt werden, dass eine Separierung zwischen dem Ionenpaar 9a-La^+ und BH_4^- in Lösung nicht vorliegt. Im ¹¹B{¹H}-NMR Spektrum wird die Borresonanz bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -24.8 \text{ ppm}$ detektiert. Im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen wie NaBH_4 ,^[97] LiBH_4 und $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ^[98] kann eine deutliche Tieffeldverschiebung beobachtet werden. Zudem wird in dem ¹¹B-NMR Spektrum ein stark verbreitetes Quintett vorgefunden, für welches die ¹J_{BH}-Kopplungskonstante nicht bestimmt werden kann. Zudem sind sowohl für **9a-La-BH₄** als auch für **9a-Nd-BH₄** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden. Diese stammen für die Neodymverbindung aus der Route 1, während die für **9a-La-BH₄** aus der zweiten Darstellungsmöglichkeit isoliert worden sind. Die ORTEP-Darstellung von **9a-La-BH₄** befindet sich in der Abbildung 116, während die von **9a-Nd-BH₄** aufgrund eines identischen Strukturmotivs im kristallographischen Anhang aufgeführt ist.

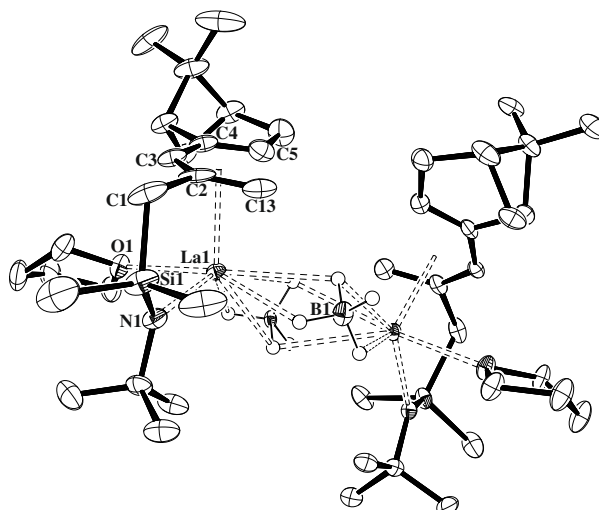


Abbildung 116. ORTEP-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von **9a-La-BH₄**.

Die beiden Verbindungen kristallisieren jeweils in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Da sich diese in

ihren Bindungs- und Strukturparameter nur geringfügig unterscheiden, wird die folgende Diskussion anhand der Moleküle 1 durchgeführt. Anzumerken ist, dass die H-Atome am BH_4 -Liganden in der *Fourier Difference Map* lokalisiert und isotrop verfeinert werden konnten. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 36 zusammengefasst. Analog zu den Komplexen **9a-SE-Cl** (SE = La, Nd) bilden sich dimere Strukturen aus, in denen jedes Seltenerdmetallatom durch einen Pentadienyl-Liganden im η^5 -*U*-Bindungsmodus, der Amidofunktion, einem THF-Molekül und zwei BH_4 -Anionen koordiniert wird. Demnach ergibt sich für die Seltenerdmetallatome eine Koordinationszahl von KZ = 7.

Tabelle 36. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel der offenen *Constrained Geometry* Seltenerdmetall- BH_4 -Komplexe **9a-SE-BH₄** (SE = La, Nd).^a

	9a-Nd-BH₄	9a-La-BH₄
SE(1/2)–C(1/24)	2.792(3)/2.798(3)	2.853(4)/2.853(4)
SE(1/2)–C(2/25)	2.709(2)/2.718(2)	2.760(4)/2.782(3)
SE(1/2)–C(3/26)	2.669(2)/2.679(2)	2.728(4)/2.751(3)
SE(1/2)–C(4/27)	2.904(2)/2.911(2)	2.953(4)/2.962(3)
SE(1/2)–C(5/28)	3.038(3)/2.995(3)	3.081(4)/3.035(4)
SE(1)···SE(2)	4.645	4.676
SE(1/2)–N(1/2)	2.290(2)/2.292(2)	2.346(3)/2.351(3)
SE(1/2)–O(1/2)	2.5679(17)/2.5310(17)	2.631(2)/2.589(2)
Pd _{pl,1/2} –SE(1/2)	2.361/2.352	2.425/2.414
Pd _{c,1/2} –SE(1/2)	2.386/2.381	2.448/2.448
α	50.1	59.9
Pd _{c,1/2} –SE(1/2)–N(1/2)	106.7/107.3	105.3/105.7
Pd _{c,1/2} –SE(1/2)–O(1/2)	96.5/98.6	95.9/98.0
Pd _{c,1} –SE(1)–SE(2)–Pd _{c,2}	26.2	28.1
O(1)–SE(1)–SE(2)–O2	160.8	162.1

^a Die Bindungsparameter beziehen sich auf das Molekül 1 in der asymmetrischen Einheit.

Die beiden Pentadienyleinheiten sind dabei *cis* zueinander orientiert (Pd_{c,1}–SE(1)–SE(2)–Pd_{c,2} 26.2 ° bis 28.1 °, α_{pl} 50.1 ° bis 59.9 °), während die Koordination der THF-Moleküle von entgegengesetzter Richtung an die Seltenerdmetallatome erfolgt (O(1)–SE(1)–SE(2)–O2 160.8 ° bis 132.1 °). Somit handelt es sich erneut um nahezu *C*₂-symmetrische Verbindungen, in denen die Metallatome über homochirale Eigenschaften verfügen (Abbildung 108). Die Abstände zwischen den Neodym- beziehungsweise Lanthanatomen belaufen sich auf 4.645 Å für **9a-Nd-BH₄** und 4.676 Å für **9a-La-BH₄** und sind somit geringfügig größer als in den chloroverbrückten Verbindungen (4.487 Å (**9a-Nd-Cl**), 4.560 Å (**9a-La-Cl**)). Da sich die übrigen Bindungslängen und Bindungswinkel jedoch nur geringfügig von denen der chloroverbrückten Verbindungen unterscheiden (siehe Tabelle 30), soll an dieser Stelle der

primäre Fokus auf den einzigartigen Bindungsparametern der beiden Tetrahydridoborat-Liganden liegen. Entgegen dem in der Abbildung 114 dargestellten Bindungsmodus **W3**, erfolgt die Koordination der verbrückenden BH_4 -Liganden an die Lanthan- und Neodymatome in zwei verschiedenen Haptizitäten. Zur besseren Übersicht ist das $\text{SE}_2(\text{BH}_4)$ -Fragment in der Abbildung 117 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen befinden sich in der Tabelle 37.

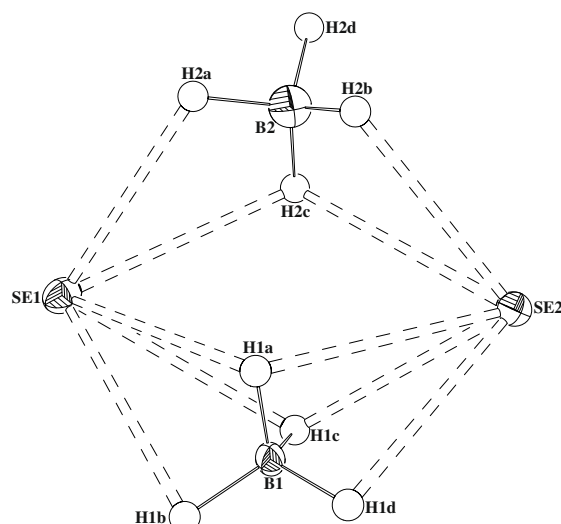


Abbildung 117. $\text{SE}_2(\text{BH}_4)$ -Fragment von **9a-SE-BH₄**.

Während die Wasserstoffatome des Borats $\text{B}(1)\text{H}_4$ jeweils tridentat an die $\text{SE}(1)$ - und $\text{SE}(2)$ -Atome gebunden sind, erfolgt in der $\text{B}(2)\text{H}_4$ -Gruppe die Koordination von lediglich zwei Wasserstoffatomen. Somit sind für die Winkel zwischen den Seltenerdmetallatomen und den $\text{B}(1)$ - beziehungsweise $\text{B}(2)$ -Atomen Größenunterschiede von *ca.* 10° zu verzeichnen. Die koordinierenden Wasserstoffatome weisen dabei einen Längenbereich von 2.45 \AA bis 2.99 \AA in **9a-Nd-BH₄**, sowie 2.51 \AA bis 2.83 \AA in **9a-La-BH₄** auf. Die Bindungsabstände zwischen den Boratomen und den Seltenerdmetallatomen beträgt mindestens $2.890(3) \text{ \AA}$ (**9a-Nd-BH₄**) beziehungsweise $2.899(4) \text{ \AA}$ (**9a-La-BH₄**). Im Vergleich zu den cyclopentadienylbasierenden Verbindungen **X1-4** (Abbildung 115) sind diese Werte deutlich größer (**X1**: $2.648(18)/2.6030(18) \text{ \AA}$, **X2**: $2.605(3)/2.595(3) \text{ \AA}$, **X3**: $2.63(5) \text{ \AA}$, **X4**: $2.706(8) \text{ \AA}$). Diese Eigenschaft wird primär durch die verbrückenden Strukturen hervorgerufen.

Nach bestem Ermessen konnte ein derartiges Koordinationsverhalten innerhalb dieser Verbindungsklasse bisher noch nie beobachtet werden. Inwieweit sich dies auf homogen katalysierte Reaktionen auswirkt, werden zukünftige Untersuchungen zeigen müssen.

Tabelle 37. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel der offenen *Constrained Geometry* Seltenerdmetall-BH₄-Komplexe **9a-SE-BH₄** (SE = La, Nd).^a

	9a-Nd-BH₄		9a-La-BH₄			9a-Nd-BH₄		9a-La-BH₄	
SE(1)–B(1)	2.890(3)	2.899(4)	SE(1)–B(1)–SE(2)			106.9(1)		107.3(1)	
SE(1)–B(2)	3.008(3)	3.073(5)	SE(1)–B(2)–SE(2)			100.15(9)		98.3(1)	
SE(2)–B(1)	2.900(3)	2.907(4)	B(1)–SE(1)–B(2)			75.59(8)		76.0(1)	
SE(2)–B(2)	3.056(3)	3.109(5)	B(1)–SE(2)–B(2)			74.72(8)		75.3(1)	
			SE(1)–H1a/SE2–H1a	2.56(4)/2.89(3)	2.65(3)/2.83(2)				
			SE(1)–H1b/SE2–H1b	2.99(4)/–	2.80(4)/–				
			SE(1)–H1c/SE2–H1c	2.71(2)/2.61(2)	2.79(3)/2.61(3)				
			SE(1)–H1d/SE2–H1d	–/2.60(3)	–/2.72(4)				
			SE(1)–H2a/SE2–H2a	2.45(3)/–	2.51(3)/–				
			SE(1)–H2b/SE2–H2b	–/2.47(3)	–/2.58(4)				
			SE(1)–H2c/SE2–H2c	2.62(2)/2.75(3)	2.71(3)/2.77(4)				

^a Die Bindungsparameter beziehen sich auf das Molekül 1 in der asymmetrischen Einheit.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im zweiten Teil dieser Arbeit lag der primäre Fokus auf der Synthese von enantiomerenreinen Pentadienyl-Liganden, die zur Herstellung chiraler, offener *Constrained Geometry* Komplexen eingesetzt werden können. Bereits seit Ende des 20. Jahrhunderts hat die Verbindungsklasse der *Constrained Geometry Catalysts* einen hohen Stellenwert in der wissenschaftlichen und industriellen Forschung erlangt. Begründet wird dieses verstärkte Interesse dadurch, dass sie im Vergleich zu den klassischen Metallocen-Katalysatoren über deutlich höhere katalytische Aktivitäten, beispielsweise in den Hydrofunktionalisierungsreaktionen von ungesättigten organischen Verbindungen oder Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen, verfügen.^[8a] Da hierfür verwendete Ligandensysteme ausschließlich auf Derivate des Cyclopentadienyl-Liganden basieren, konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals entsprechend amido- und aminosilylfunktionalisierte Pentadienyl-Liganden synthetisiert und komplexiert werden.

Aminosilylpentadienylliganden

Ausgangsmaterialien zur Herstellung der funktionalisierten Pentadienyl-Liganden stellten die unter Kapitel 3.2.1 synthetisierten enantiomerenreinen Kalium-Pentadienide **3a-c** dar. Durch die regioselektive Umsetzung dieser Verbindungen mit den Aminodimethylsilylchloriden $\text{ClSiMe}_2\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) und $\text{ClSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$ bei tiefen Temperaturen konnten die in der Abbildung 118 dargestellten Aminosilylpentadiene **4a-c**, **5a-c** und **6a-c** in hohen Ausbeuten isoliert werden. Mit Ausnahme von **5c** konnten hierbei anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen ausschließlich die *s-cis*-Konformere nachgewiesen werden. Bei der Verbindung **5c** entsteht durch Rotation um die C3–C4 Bindung ebenfalls das *s-cis*-Konformer.

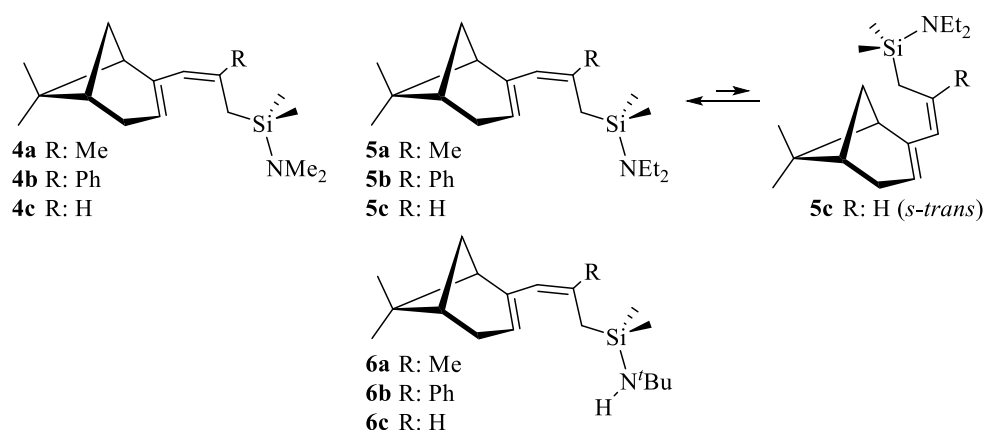


Abbildung 118. Schematische Darstellung der Aminosilylpentadiene **4a-c**, **5a-c** und **6a-c**.

Ausgehend von den Aminosilylpentadienen **4a-c**, **5a-c** und **6a-c** sind im Folgenden durch Metallierungsreaktionen die entsprechenden Kalium-Aminosilylpentadienide und Dikalium-Amidosilylpentadienide hergestellt worden (Abbildung 119). Während bei der Synthese von **7a-c** und **8a-c** jeweils ein Äquivalent der Schlosser-Base (KO^tPe und $n\text{-BuLi}$) verwendet worden ist, sind bei der Darstellung der dianionischen Systeme **9a-c** zwei Äquivalente eingesetzt worden. Bei der Herstellung von **9a** konnte zudem ein 1,3-H-*shift* zwischen dem Methylrest an der C2-Position und der zur SiMe_2 -Einheit α -ständigen CH^- -Gruppe nachgewiesen werden. Dieser findet insbesondere bei Reaktionstemperatur über 0°C statt.

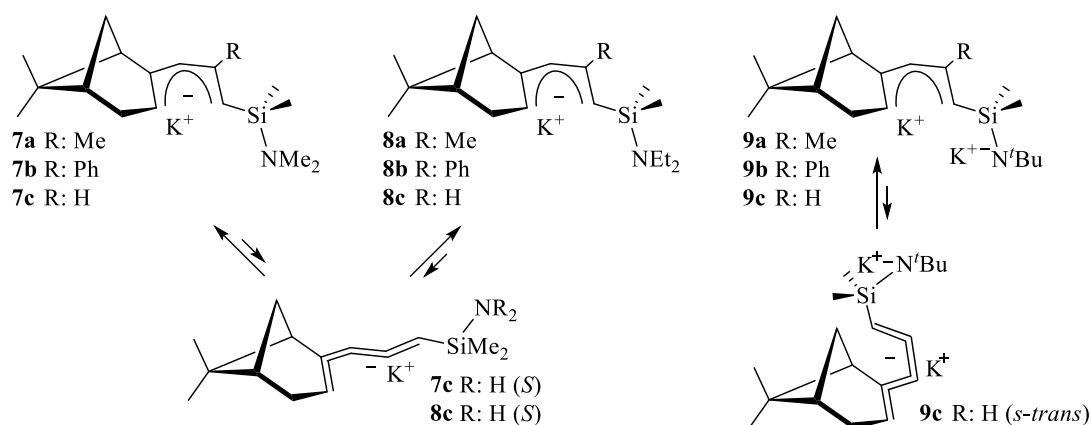
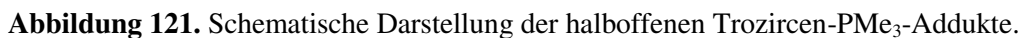
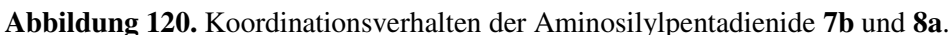


Abbildung 119. Schematische Darstellung der Aminosilylpentadienide **7a-c**, **8a-c** und **9a-c**.

Bedingt durch die erhöhte Flexibilität der Ligandensysteme **7c** und **8c** konnten hierbei neben den in der *U*-Form vorliegenden Pentadieniden erstmalig die äußerst seltene *S*-Konformationen anhand von NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das Gleichgewicht dieser beiden Konformere liegt dabei stets auf der Seite der *U*-Aminosilylpentadienide. Beim Ligandensystem **9c** findet in Lösung hingegen erneut eine *s-cis* – *s-trans*-Isomerisierung statt.

Komplexchemie der monoanionischen Aminosilylpentadienyle

Im Gegensatz zu den Pentadienyl-Liganden **3a-c** kann die Koordination der monoanionischen Aminosilylpentadienide **7a-c** und **8a-c** sowohl über die Pentadienylfragmente in unterschiedlichen Haptizitäten als auch über die Stickstoffatome der Amino- oder Imido-Einheiten NMe_2 und NEt_2 an die Metallatome erfolgen. Eben diese Besonderheit konnte eindrucksvoll anhand von ausgewählten Kronenetherkomplexen demonstriert werden. Bedingt durch die sterischen Eigenschaften der C2-Substituenten konnte, basierend auf der Röntgenstrukturanalyse, erstmalig die Ausbildung des sogenannten $\kappa^1\text{-N}$ -Bindungsmodus in **7b-18K6** bestätigt werden, während in **8a-18K6** erneut der $\eta^5\text{-U}$ -Bindungsmodus des Pentadienylfragments beobachtet werden konnte (Abbildung 120).



durchgeführt worden sind.

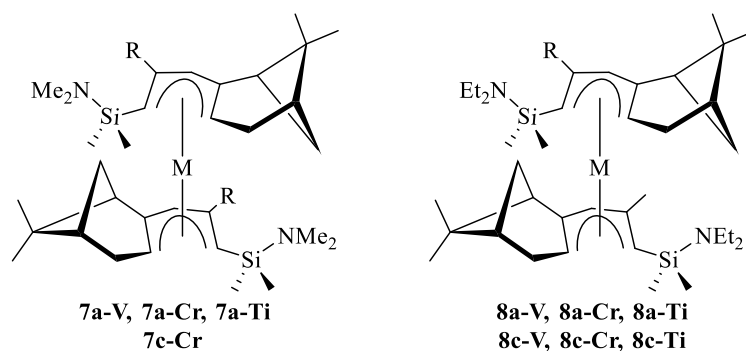


Abbildung 122. Schematische Darstellung der offenen Metallocene.

Komplexchemie der dianionischen Amidosilylpentadienyle

Da die Komplexierungsreaktionen der monoanionischen Aminosilylpentadienide nicht zu dem gewünschten Strukturmotiv eines offenen *Constrained Geometry* Komplexes führten, sind im Folgenden eine Vielzahl an Komplexe hergestellt worden, die auf dem dianionischen Ligandensystem **9a** basierten. Da dieses ebenfalls über ausgeprägte Redoxeigenschaften verfügt, sind im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Seltenerdmetall-Verbindungen vorgestellt worden. Die Besonderheit des Ligandensystems **9a** besteht zudem darin, dass durch einen 1,3-H-*shift* innerhalb des Pentadienylfragments der Amidodimethylsilylhenkel um eine Methyleneinheit verlängert wird (Abbildung 123).

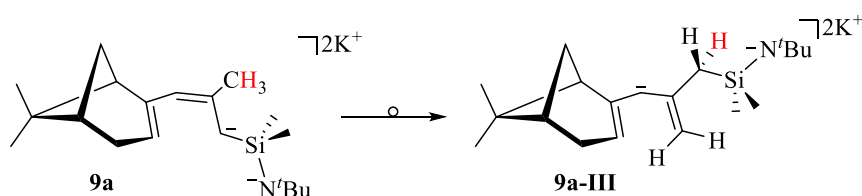
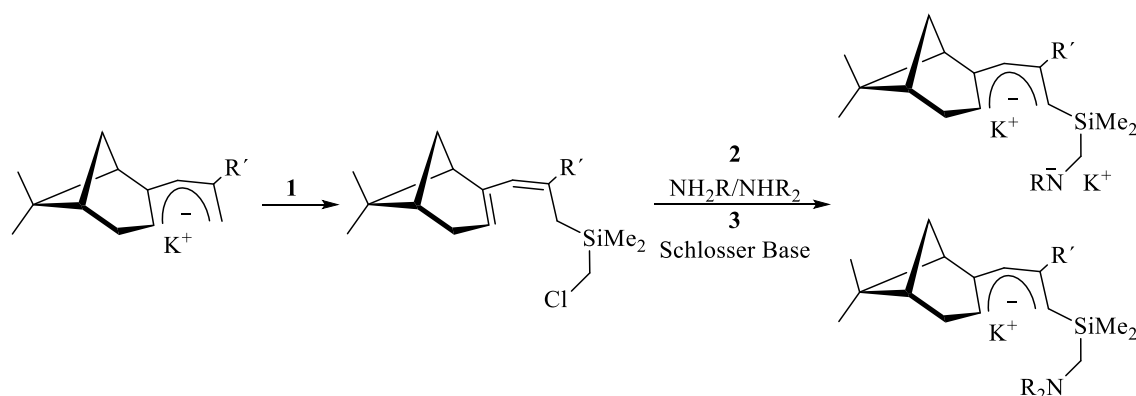


Abbildung 123. 1,3-H-*shift* des Dikalium-Aminosilylpentadienids **9a**.

Diese Erweiterung ist insofern von Bedeutung, da aufgrund des starren bizyklischen Gerüsts nur so eine Koordination an die Seltenerdmetallatome möglich ist. Weil dies bei den Liganden **9b** und **9c** jedoch nicht möglich ist, konnten bisher auch noch keine Komplexe isoliert werden. Um den 1,3-H-*shift* des Amidosilylpentadienids **9a** in den weiterführenden Arbeiten zu umgehen, soll zukünftig die Ligandenbibliothek durch die in dem Schema 21 dargestellte Syntheseroute erweitert werden.^[25b] Ausgehend vom Dikalium-Amidosilylpentadienid **9a-III** sind zunächst durch Salzmetathese die Komplexe **9a-SE-Cl** hergestellt worden (Abbildung 124, links).



Schema 21. 1. Salzmetathese der Kaliumsalze und (Chloromethyl)dimethylsilylchlorid ($R' = \text{H}$, Alkyl, Aryl). **2.** Substitution von Cl durch primäre oder sekundäre Amine ($R = \text{Alkyl}$, Aryl). **3.** Deprotonierung mit der Schlosser-Base.

In Abhängigkeit vom Ionenradius des Seltenerdmetallatoms konnten dabei sowohl monomere als auch dimere Strukturen durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden, die erstmals über das gewünschte Strukturmotiv eines offenen *Constrained Geometry* Komplexes verfügten.

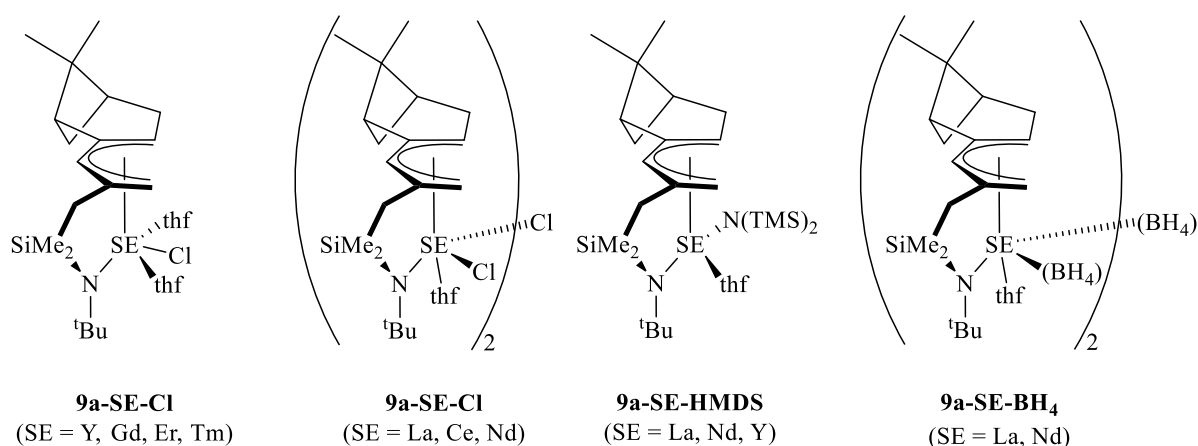


Abbildung 124. Struktur motive der offenen *Constrained Geometry* Komplexes **9a-SE-Cl** (links), **9a-SE-HMDS** (mitte) und **9a-SE-BH₄** (rechts).

Der Chloroligand wurde im Anschluss mittels Salzmetathesereaktionen durch das Hexamethyldisilazid (**9a-SE-HMDS**) und das Tetrahydridoborat (**9a-SE-BH₄**) ausgetauscht (Abbildung 124). Diese neuen Verbindungsklassen sollen in zukünftigen Arbeiten auf ihre katalytischen Aktivitäten untersucht werden. Ausgehend von **9a-SE-HMDS**-Komplexen sollen, analog zu den Arbeiten von Marks *et al.*,^[42a] Hydroaminierung-/Zyklisierungen von Aminoalkenen durchgeführt werden. Da die hier dargestellten Komplexe über stereogene Zentren verfügen sollten enantioselektive Reaktionsführungen möglich sein. Die **9a-SE-BH₄**-Verbindungen sollen dagegen bezüglich ihrer Polymerisationseigenschaften von α -Olefinen und konjugierten Dienen untersucht werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541–547; b) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393–403; c) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545–553; d) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553–566.
- [2] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99–149; b) W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, 4, 417–421.
- [3] a) H. Schnutenhaus, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 837–838; b) H. Schnutenhaus, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 777–778; c) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355–6364; d) F. R. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 63–67; e) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 507–508.
- [4] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143–1170.
- [5] a) P.-J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, 16, 4245–4247; b) D. B. Millward, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2000**, 19, 1870–1878.
- [6] a) W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 1990, 74–84; b) P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867–869; c) P. J. Shapiro, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, W. D. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623–4640.
- [7] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649–1651.
- [8] a) H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2691–2720; b) J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4411–4423.
- [9] a) S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, 14, 177–185; b) S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1996**, 15, 5577–5585; c) Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 5958–5963; d) S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Polyhedron* **1998**, 17, 1055–1064.
- [10] J. Wang, C. Zheng, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Organometallics* **2003**, 22, 4839–4841.
- [11] a) K. Kunz, G. Erker, S. Döring, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6181–6182; b) G. Altenhoff, S. Bredeau, G. Erker, G. Kehr, O. Kataeva, R. Fröhlich,

- Organometallics* **2002**, *21*, 4084–4089; c) S. Bredeau, G. Altenhoff, K. Kunz, S. Döring, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2004**, *23*, 1836–1844.
- [12] a) P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 179–199; b) H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527–1564; c) U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495–1526.
- [13] a) W. A. Herrmann, M. J. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 169–181; b) F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245–248; c) L. Resconi, I. Camurati, C. Grandini, M. Rinaldi, N. Mascellani, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 5–26.
- [14] a) J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, *14*, 789–795; b) E. Kirillov, L. Toupet, C. W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2003**, *22*, 4467–4479.
- [15] S. J. Brown, X. Gao, D. G. Harrison, L. Koch, Spence, Rupert E. v. H., Yap, Glenn P. A., *Organometallics* **1998**, *17*, 5445–5447.
- [16] A. J. Ashe, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, *18*, 1363–1365.
- [17] S. Feng, J. Klosin, W. J. Kruper, M. H. McAdon, D. R. Neithamer, P. N. Nickias, J. T. Patton, D. R. Wilson, K. A. Abboud, C. L. Stern, *Organometallics* **1999**, *18*, 1159–1167.
- [18] R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 56–62.
- [19] P. F. Gérard, P. Miginiac, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1974**, 1924.
- [20] P. F. Gérard, P. Miginiac, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1974**, 2527.
- [21] W. Oppolzer, S. C. Burford, F. Marazza, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 555–562.
- [22] D. Seyferth, J. Pornet, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1721–1722.
- [23] H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 15–29.
- [24] Y. Naruta, Y. Nishigaichi, K. Maruyama, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2011–2017.
- [25] a) B. M. Day, J. Clayden, R. A. Layfield, *Organometallics* **2013**, *32*, 4448–4451; b) B. M. Day, McDouall, Joseph J. W., J. Clayden, R. A. Layfield, *Organometallics* **2015**, DOI: 10.1021/om501144f.
- [26] A. C. Fecker, B.-F. Crăciun, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2015**, *34*, 146–158.
- [27] E. Ehlinger, P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5004–5011.
- [28] H. Yatagai, Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4548–4550.
- [29] a) M. Roux, M. Santelli, J.-L. Parrain, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1701–1704; b) R. D. Ernst, *Comment. Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 285–325.
- [30] a) H. Yasuda, M. Yamauchi, Y. Ohnuma, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1481–1491; b) D. Seyferth, L. L. Anderson, F. Villafane, W. M. Davis, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **1992**, *114*, 4594–4601.
- [31] a) Canich, Jo Ann M., *US 5026798* **1991**; b) J. A. M. Canich, G. F. Licciardi, *US 5057475* **1991**; c) J. A. M. Canich, *EP 0420436 (A1)* **1991**.
- [32] a) J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, *EP 0416815 (A2)* **1991**; b) J. C. Stevens, D. R. Neithamer, *EP 0418044 (A2)* **1991**.
- [33] a) G. Xu, *Macromol.* **1998**, *31*, 2395–2402; b) A.-S. Rodrigues, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2137–2154.
- [34] P. Brant, J. A. M. Canich, *PCT Int. Appl. WO 93/12151* **1993**.
- [35] a) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Macromol.* **1999**, *32*, 2816–2825; b) Ruchatz, Fink, *Macromol.* **1998**, *31*, 4674–4680.
- [36] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [37] a) E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 121–128; b) A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936–1945.
- [38] a) J. Okuda, S. Verch, T. P. Spaniol, R. Stürmer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1429–1431; b) J. Okuda, S. Verch, R. Stürmer, T. P. Spaniol, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 55–67.
- [39] a) A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44*, 2951–2954; b) A. Heutling, F. Pohlki, I. Bytschkov, S. Doye, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3011–3013.
- [40] a) J. C. Flores, Chien, James C. W., M. D. Rausch, *Organometallics* **1994**, *13*, 4140–4142; b) M. Enders, P. Fernández, G. Ludwik, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 5005–5007; c) V. V. Kotov, E. V. Avtomonov, J. Sundermeyer, E. Aitola, T. Repo, D. A. Lemenovskii, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 21–28; d) H. Zhang, J. Ma, Y. Qian, J. Huang, *Organometallics* **2004**, *23*, 5681–5688.
- [41] a) A. Döhring, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, Verhovnik, G. P. J., *Organometallics* **2000**, *19*, 388–402; b) A. Döhring, V. R. Jensen, P. W. Jolly, W. Thiel, J. C. Weber, *Organometallics* **2001**, *20*, 2234–2245.
- [42] a) S. Tian, V. M. Arredondo, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1999**, *18*, 2568–2570; b) B. D. Stubbart, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2003**, *22*, 4836–4838; c) A. M. Seyam, B. D. Stubbart, T. R. Jensen, J. J. O'Donnell, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4029–4035; d) A. M. Kawaoka, M. R. Douglass, T. J. Marks, *Organometallics* **2003**, *22*, 4630–4632.
- [43] V. M. Arredondo, S. Tian, F. E. McDonald, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3633–3639.
- [44] a) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953–1976; b) J. Okuda, *Dalton Trans.*

- 2003**, 2367.
- [45] A. Glöckner, T. Bannenberg, M. Tamm, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2009**, 28, 5866–5876.
- [46] R. D. Ernst, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* **1982**, 1, 708–713.
- [47] D. R. Wilson, J. Z. Liu, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1120–1122.
- [48] R. M. Kowaleski, F. Basolo, J. H. Osborne, W. C. Trogler, *Organometallics* **1988**, 7, 1425–1434.
- [49] P. T. DiMauro, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1987**, 6, 1947–1954.
- [50] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, 32, 751–767.
- [51] R. W. Gedridge, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 95–100.
- [52] F. H. Köhler, R. Mölle, W. Strauss, B. Weber, R. W. Gedridge, R. Basta, W. Trakarnpruk, R. Tomaszewski, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2003**, 22, 1923–1930.
- [53] a) M. Elia, M. M. L. Chen., D. M. P. Mingos., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1148–1155; b) A. Haaland, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 415–422.
- [54] a) T. D. Newbound, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *Organometallics* **1992**, 11, 1693–1700; b) M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 422, 167–180.
- [55] A. C. Fecker, A. Glöckner, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2013**, 32, 874–884.
- [56] S. Arndt, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 4690–4700.
- [57] a) K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 228–243; b) A. A. Trifonov, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2001**, 20, 4869–4874.
- [58] a) A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356; b) D. C. Crans, M. L. Tarlton, C. C. McLauchlan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 4450–4468.
- [59] X.-G. Zhou, L.-X. Zhang, C.-M. Zhang, J. Zhang, M. Zhu, R.-F. Cai, Z.-E. Huang, Z.-X. Huang, Q.-J. Wu, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 655, 120–126.
- [60] S. Song, Q. Shen, S. Jin, J. Guan, Y. Lin, *Polyhedron* **1992**, 11, 2857–2861.
- [61] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, N. Makropoulos, M. Warchhold, H. Nöth, H. Piotrowski, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **2002**, 21, 4335–4341.
- [62] R. D. Rogers, J. L. Atwood, A. Emad, D. J. Sikora, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 216, 383–392.

- [63] W. Lamberts, H. Lueken, B. Hessner, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *134*, 155–157.
- [64] I. L. Fedushkin, F. Girgsdies, H. Schumann, M. N. Bochkarev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2405–2410.
- [65] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [66] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1291–1300.
- [67] a) E. Murad, D. L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4005; b) G. Samsonov, *The Oxide Handbook*; Springer US: Boston, MA, **1982**.
- [68] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847–858.
- [69] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1166–1172.
- [70] H. C. Aspinall, S. R. Moore, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 153–156.
- [71] a) M. Booiij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79–86; b) W. J. Evans, T. J. Mueller, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2678–2686.
- [72] C. Qian, B. Wang, D. Deng, J. Hu, J. Chen, G. Wu, P. Zheng, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3382–3388.
- [73] E. B. Lobkovsky, Y. Gun'ko, B. M. Bulychiev, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, M. Antipin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 343–352.
- [74] J. Zhongsheng, L. Yongsheng, C. Wenqi, *Sci.Sin., Ser.B (Engl.Ed.)* **1987**, *30*, 1136.
- [75] A. Recknagel, F. Knösel, H. Gornitzka, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 363–375.
- [76] M.-Q. Xue, Qi Shen, Jin-Song Ren, Y.-H. Lin, *Jiegou Huaxue (Chin.J.Struct.Chem.)* **2000**, *19*, 23.
- [77] a) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 163–165; b) K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 227–230.
- [78] a) M. Nishiura, Z. Hou, Y. Wakatsuki, T. Yamaki, T. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184–1185; b) W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167–2179.
- [79] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4231–4264.
- [80] Y. Mu, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2233–2238.

- [81] A. M. Seyam, B. D. Stubbart, T. R. Jensen, J. J. O'Donnell, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4029–4035.
- [82] a) C. J. Schaverien, G. J. Nesbitt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 157–167; b) M. G. Klimpel, M. T. Görlitzer, M. Spiegel, W. Scherer, R. Anwander, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 236–244; c) L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, M. F. Lappert, *New J. Chem.* **2003**, 27, 121–127; d) W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1816–1842; e) W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1782–1806.
- [83] K. H. Den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, 5, 1726–1733.
- [84] J. Eppinger, M. Spiegler, W. Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3080–3096.
- [85] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 263–293.
- [86] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2193–2242.
- [87] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, A. Hafid, E. Vigier, M. M. Kubicki, *Inorganic Chem.* **2004**, 43, 3682–3690.
- [88] a) Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4489–4498; b) J. Gromada, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 397–410.
- [89] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, 19, 5654–5660.
- [90] D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2333–2336.
- [91] M. Visseaux, T. Chenal, P. Roussel, A. Mortreux, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 86–92.
- [92] M. Visseaux, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2867–2876.
- [93] F. Bonnet, C. E. Jones, S. Semlali, M. Bria, P. Roussel, M. Visseaux, P. L. Arnold, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 790–801.
- [94] D. Daoli, Z. Xiaofan, Q. Changtao, S. Jie, Z. Li, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 95–100.
- [95] C.-T. Qian, G. Zou, W.-L. Nie, J. Sun, D. A. Lemenovskii, M. V. Borzov, *Polyhedron* **2000**, 19, 1955–1959.
- [96] a) J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube, M. Geitner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 297–303; b) M. R. Kunze, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2454–2461.
- [97] V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694.

- [98] Y. Yang, Y. Liu, H. Wu, W. Zhou, M. Gao, H. Pan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 135–143.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Darstellung und Handhabung aller luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen erfolgte unter Anwendung der Schlenktechniken beziehungsweise in einer Glovebox der Firma MBraun GmbH. Für das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurde Stickstoff der Firma Linde AG und Westfalen AG eingesetzt. Um restliche Sauerstoffspuren zu entfernen, wurde dieser vor dem Gebrauch zunächst über einen BTS-Katalysator bei 130 °C geleitet. Die Restfeuchtigkeit wurde hingegen durch Verwendung einer Phosphorpentoxidsäule (Sicapent mit Farbindikator, VWR) entfernt. Die für die Synthese der äußerst pyrophoren Kalium-Pentadienide und oxophilen Seltenerdmetall-Verbindungen verwendeten Lösungsmittel (THF und Hexan) wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet, abdestilliert und eingehend unter Verwendung des Ultraschallbades entgast. Die übrigen Lösungsmittel (Diethylether, Pentan und Toluol) wurden durch eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBraun GmbH getrocknet und anschließend entgast. Bis zur Verwendung wurden die Lösungsmittel unter N₂-Schutzgasatmosphäre und Molekularsieb (3-4 Å) gelagert. Bei der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie ist Merck Silica Gel (230-400 mesh) sowie technische Lösungsmittel eingesetzt worden.

9.2 Allgemeine Messtechniken

Elementaranalyse

Die quantitativen C-, H- und N-Bestimmungen wurden im CHNS-Modus an einem Vario Micro Cube, ausgestattet mit einem WLD- und einem IR-Detektor, durchgeführt (MS Finnigan MAT 8400-MSS I und Finnigan MAT 4515).

EPR

Die EPR-Spektren wurden mit einem Bruker EMX Spektrometer, unter Zuhilfenahme eines OXFORD ESR900 Kryostaten aufgenommen. Die Messungen sind bei Raumtemperatur und

tieften Temperaturen (26 K) durchgeführt worden. Die Simulation der Spektren erfolgte mit dem EasySpin 4.5.0. Program.^[1]

Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten auf einem Gerät der Firma Hewlett Packard mit Autosampler (5890 Serie II). Die Betriebsparameter und Geräteeigenschaften können der Tabelle 38 entnommen werden.

Tabelle 38. Geräteparameter des Gaschromatographen.

Temperaturprogramm		Probenaufgabe	
Ofentemperatur	50 °C	Inletdruck	ca. 70 kPa
Starttemperatur	50 °C	Split/Splitless Fluss	10.0 mL·min ⁻¹
Endtemperatur	230 °C	Splitverhältnis	10 : 1
Heizrate	5 °C·min ⁻¹	Septum Purge	max. 3 mL·min ⁻¹
Säule		Geräteeinstellungen	
Material	Cyclodex-B	Inj A Temperatur	230 °C
Länge	30 m	Inj B Temperatur	off
Innendurchmesser	0.25 mm	DET A Temperatur	250 °C
Filmdicke	0.25 µm	DET B Temperatur	–
Gasflussraten		FID	
He-Fluss (Säule)	1.24 mL·min ⁻¹	H ₂ -Fluss	30.0 mL·min ⁻¹
		Air-Fluss	220-230 mL·min ⁻¹
		Aux-Gas-Fluss	16 mL·min ⁻¹

Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vertex 70 gemessen. Dabei wurde für die luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen die Diamant-ATR-Methode verwendet.

Massenspektrometrie

Für die Aufnahmen der EI-MS-Spektren wurde das Spektrometer Finnigan MAT 95 Q verwendet. Die Messungen wurden bei einer Quellentemperatur von 250 °C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Die hochauflösenden massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten auf dem Bruker-Demo QTOF micro.

NMR Spektroskopie

Die Kohlenstoff- und Phosphor-NMR Spektren sind, insofern nicht explizit angegeben, ¹H-entkoppelt bei 298 K vermessen worden. Die Angabe der chemischen Verschiebung bezieht sich auf die δ-Skala in ppm (*parts per million*). Die Kopplung zwischen den Kernen X und Y

wird durch die Kopplungskonstante J_{XY} [Hz] beschrieben. Da keine internen Standards verwendet wurden, dienten die Restprotonensignale der jeweils eingesetzten, deuterierten Lösungsmittel zur Kalibrierung der ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (Tabelle 39). Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren wurden extern mittels 85%-iger Phosphorsäure kalibriert. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch zweidimensionalen NMR-Experimente (COSY, HSQC, HMBC und NOESY). Die deuterierten Lösungsmittel wurden ausschließlich von der Firma Euriso-Top GmbH bezogen und nach Standardmethoden getrocknet, sowie über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Tabelle 39. Chemische Verschiebungen δ [ppm] für die Kalibrierung der ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.^[2]

	Benzol- d_6	CDCl_3	THF- d_8	Toluol- d_8
^1H -NMR	7.16	7.26	3.58/1.72	2.08
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	128.06	77.16	67.21/25.31	20.43

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

Bruker AV II-300 ^1H (300.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz).
 Bruker DRX-400 ^1H (400.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz),
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (128 MHz).

Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden bei tiefen Temperaturen (100-130 K) auf Oxford Diffraction Diffraktometern unter Verwendung von monochromatischer Mo- $K\alpha$ - oder spiegelfokussierter Cu- $K\alpha$ Strahlung durchgeführt. Die Molekülstrukturen wurden anisotrop mit dem SHELXTL-97-Programm verfeinert.^{[[3a,3b]]} Die Wasserstoffatome der Penta-dienylkohlenstoffatome (in der Regel an den C1-, C3- und C5-Positionen) wurden frei verfeinert, während die übrigen H-Atome mit dem „Riding Modell“ verfeinert wurden. Die C–H-Bindungslängen der Methylgruppen wurden stets angeglichen. Die absolute Konfiguration wurde durch den Flack Parameter bestätigt.

9.3 Chemikalien und Ausgangsmaterialien

Die verwendeten Chemikalien wurden, insofern nicht anders erwähnt, aus dem Chemikalienfachhandel (ABCR, Acros, Aldrich, Strem). Die Synthesen von $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})]$,^[4] $[(\eta^5\text{-Cp}')\text{FeI}]_2$,^[5] $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$,^[6] $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$,^[7] CrCl_2 ,^[8] $\text{FeBr}_2(\text{dme})$,^[9] $\text{Me}_2\text{NHSiMe}_2\text{Cl}$,^[10]

$\text{Et}_2\text{NHSiMe}_2\text{Cl}$,^[11] $t\text{BuNH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$,^[11] $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$,^[12] KO^tPe ,^[13] $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3$,^[14] $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3$,^[14] PMe_3 ,^[15] $\text{TiCl}_3(\text{thf})_3$,^[16] und $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$,^[17] sind nach Literaturvorschriften hergestellt worden.

9.4 Synthesevorschriften

9.4.1 Wittigsalze^[18]

Ethyl(triphenyl)phosphoniumbromid

Triphenylphosphin (26.2 g, 100 mmol) wird in Ethylbromid (250 mL, 3350 mmol) gelöst und für 5 d unter Rückfluss gerührt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird. **Ausbeute:** 87% (32.3 g, 87.0 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{PBr}$ (371.24): C, 64.70; H, 5.43. Gef.: C, 64.50; H, 5.48. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 26.7 \text{ ppm}$.

α -Methylbenzyl(triphenyl)phosphoniumbromid

Triphenylphosphin (14.2 g, 54 mmol) wird in Toluol (250 mL) gelöst und mit α -Methylbenzylbromid (10g, 54 mmol) versehen. Die Lösung wird für 5 d unter Rückfluss gerührt. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der durch Filtration abgetrennt wird. Um überschüssiges Triphenylphosphin vollständig zu entfernen, wird der Feststoff mit 200 mL Toluol gewaschen. Nach anschließendem Trocknen am Ölpumpenvakuum wird das Wittig Salz als farbloser Feststoff erhalten. **Ausbeute:** 75% (18.1 g, 40.5 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{PBr}$ (447.33): C, 69.81; H, 5.41. Gef.: C, 69.65; H, 5.36. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 27.7 \text{ ppm}$.

9.4.2 Ligandensynthese

9.4.2.1 Enantiomerenreine 1,3-Pentadiene

Die Synthesevorschrift des enantiomerenreinen 1,3-Pentadien **2a** ist bereits durch Salzer *et al.* publiziert worden.^[19] Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch durch Modifikation der Aufarbeitung eine Optimierung dieser Synthese erzielt werden.^[18,20]

Eine Suspension aus 50 mmol des Phosphoniumsalzes $[\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CH}_3)_2]\text{I}$ und 50 mmol des Natriumamids wird in 250 mL THF bei Raumtemperatur für mindestens 12 h gerührt. Für die Deprotonierung der Phosphoniumsalze $[\text{Ph}_3\text{PCH}(\text{CH}_3)(\text{R})]\text{Hal}$ (R = Ph, H; Hal: Br^- ;

50 mmol) wird *n*-BuLi (50 mmol, 1.6 M Hexanlösung) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur für 12 h gerührt. Zu den resultierenden, braunen Lösungen wird der Naturstoff (1*R*)-(–)-Myrtenal (50 mmol) langsam hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe kann ein Farbwechsel nach gelb-orange beobachtet werden. Die Reaktionsansätze werden für 4 h gerührt und anschließend in ein Et₂O/Wasser-Gemisch (100 mL/100 mL) überführt. Die Etherphasen werden abgetrennt und die wässrigen Phasen dreimal mit jeweils 30 mL Pentan extrahiert. Die gesammelten organischen Extrakte werden mit *ca.* 20 mL Natriumhydrogensulfidlösung (40%-ig) versehen und über Natriumhydrogencarbonat, unter Verwendung eines Eisbades, getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Triphenylphosphinoxid mit mindestens 250 mL technischem Pentan ausgefällt. Nach Filtration, Entfernen des Pentans und Säulenchromatographie (Silica, Pentan) werden die 1,3-Pentadiene **2a-c** als farblose, leicht flüchtige Öle erhalten.

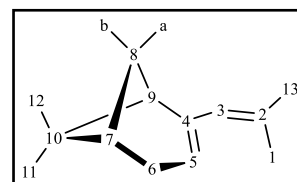
1,3-Pentadien 2a

Ausbeute: 82% (7.23 g, 41.00 mmol). **R_f:** 0.86, Pentan. **GC/MS:** 22.64 min.

Elementaranalyse (%) ber. für C₁₃H₂₀ (176.30): C, 88.56; H, 11.43. Gef.: C, 86.01; H, 10.88.

HRMS: ber. 176.15650. Gef.: 176.15631.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 5.57–5.53 (m, 1 H, H3), 5.38–5.34 (m, 1 H, H5), 2.42–2.37 (m, 1 H, H8b), 2.37–2.26 (m, 2 H, H6), 2.19 (dt, 1 H, *J* = 5.65 Hz, *J* = 1.51 Hz, H9), 2.12–2.06 (m, 1 H, H7), 1.78 (br s, 3 H, H1), 1.76 (br s, 3 H, H13), 1.23 (s, 3 H, H12),



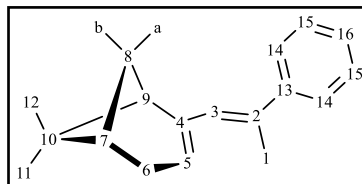
1.21 (d, 1 H, *J* = 8.53 Hz, H8a), 0.89 (s, 3 H, H11) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 145.7 (C, C4), 133.1 (C, C2), 126.4 (CH, C3), 120.7 (CH, C5), 47.0 (CH, C9), 40.8 (CH, C7), 37.9 (C, C10), 32.0 (CH₂, C6), 31.8 (CH₂, C8), 27.0 (CH₃, C13), 26.6 (CH₃, C12), 21.4 (CH₃, C11), 20.1 (CH₃, C1) ppm.

1,3-Pentadien 2b

Ausbeute: 84% (10.01 g, 42.00 mmol). Es liegt ein Gemisch aus dem *s-cis-E*- und *s-cis-Z*-Isomer vor (4.26 : 1). **R_f:** 0.55 (*s-cis-E*), 0.32 (*Z*), Pentan. **GC/MS:** 20.03 min (*s-cis-E*), 17.99 min (*s-cis-Z*). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₈H₂₂ (238.37): C, 90.70; H, 9.30. Gef. C, 90.69; H, 9.35. **HRMS:** ber. 238.16982. Gef.: 238.17215.

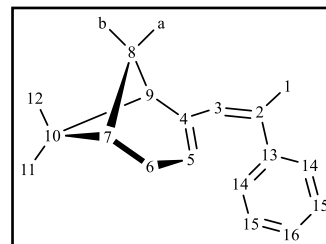
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K), *E*-Isomer: δ = 7.35–7.30 (m, 2 H, H14), 7.25–7.18 (m, 2 H, H15), 7.14–7.09 (m, 1 H, H16), 6.07–6.04 (m, 1 H, H3), 5.52–5.48 (m, 1 H, H5), 2.41–

2.30 (m, 3 H, H6, H8b), 2.25 (dt, 1 H, $J = 5.69$ Hz, $J = 1.51$ Hz, H9), 2.12–2.09 (m, 3 H, H1), 2.07–2.01 (m, 1 H, H7), 1.23 (s, 3 H, H12), 1.19 (d, 1 H, $J = 8.59$ Hz, H8a), 0.85 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 298 K), *E*-Isomer:



$\delta = 145.8$ (C, C4), 144.4 (CH_3 , C13), 134.7 (C, C2), 128.9 (CH, C3), 128.3 (CH, C15), 126.8 (CH, C16), 125.9 (CH, C14), 122.9 (CH, C5), , 47.2 (CH, C9), 40.7 (CH, C7), 38.0 (C, C10), 32.2 (CH_2 , C6), 31.8 (CH_2 , C8), 26.5 (CH_3 , C12), 21.4 (CH_3 , C11), 18.0 (CH_3 , C1) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K), *Z*-Isomer: $\delta = 7.35$ –7.30 (m, 2 H, H14), 7.25–7.18 (m, 2 H, H15), 7.14–7.09 (m, 1 H, H16), 5.98–5.95 (m, 1 H, H3), 5.37–5.33 (m, 1 H, H5), 2.19–2.14 (m, 2 H, H6), 2.07–2.01 (m, 1 H, H8b), 2.01–1.99 (m, 3 H, H1), 1.89–1.83 (m, 2 H, H7), 1.59 (dt, 1 H, $J = 5.69$ Hz, $J = 1.65$ Hz, H9),

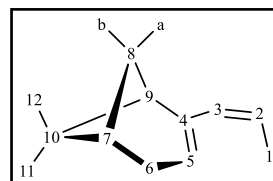


0.95 (d, 1 H, $J = 8.59$ Hz, H8a), 0.91 (s, 3 H, H12), 0.75 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 298 K), *Z*-Isomer: $\delta = 146.3$ (C, C4), 143.1 (CH_3 , C13), 134.9 (C, C2), 128.4 (CH, C3), 128.3 (CH, C15), 128.0 (CH, C16), 125.9 (CH, C14), 124.4 (CH, C5), 44.0 (CH, C9), 40.4 (CH, C7), 37.3 (C, C10), 32.1 (CH_2 , C6), 31.8 (CH_2 , C8), 26.9 (CH_3 , C1), 26.2 (CH_3 , C12), 21.2 (CH_3 , C11) ppm.

Pentadien 2c

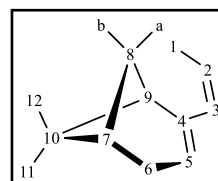
Ausbeute: 76% (6.17 g, 38.00 mmol). Es liegt ein Gemisch aus dem *s-cis*- und *s-trans*-Isomer vor (2.85 : 1). **R_f:** 1.00 (*s-cis*) und 0.91 (*s-trans*), Pentan. **GC/MS:** 10.72 min (*s-cis*), 10.98 min (*s-trans*). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (162.28): C, 88.82; H, 11.18. Gef. C, 86.42; H, 10.93. **HRMS:** ber. 162.14085. Gef.: 162.13863.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K), *s-cis*-Isomer: $\delta = 5.78$ –5.72 (m, 1 H, H3), 5.51–5.47 (m, 1 H, H5), 5.46–5.38 (m, 1 H, H2), 2.45–2.34 (m, 3 H, H6, H8b), 2.31 (dt, 1 H, $J = 5.56$ Hz, $J = 1.26$ Hz, H9), 2.16–2.07 (m, 1 H, H7), 1.81–1.78 (m, 3 H, H1), 1.32 (s, 3 H, H12), 1.24 (d, 1 H, $J = 8.08$ Hz, H8a), 0.91 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K), *s-cis*-Isomer:



$\delta = 145.3$ (C, C4), 130.9 (CH, C2), 123.9 (CH, C3), 122.3 (CH, C5), , 46.6 (CH, C9), 40.8 (CH, C7), 37.9 (C, C10), 32.0 (CH_2 , C6), 31.7 (CH_2 , C8), 26.5 (CH_3 , C12), 21.3 (CH_3 , C11), 15.3 (CH_3 , C1) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K), *s-trans*-Isomer: $\delta = 6.11$ –6.04 (m, 1 H, H3), 5.61–5.51 (m, 1 H, H2), 5.46–5.38 (m, 1 H, H5), 2.53 (dt, 1 H, $J = 5.56$ Hz, $J = 1.56$ Hz, H9), 2.45–2.34 (m, 1 H, H8b), 2.31 (dt, 2 H,



$J = 5.56$ Hz, $J = 1.52$ Hz, H6), 2.16–2.07 (m, 1 H, H7), 1.79–1.74 (m, 3 H, H1), 1.33 (s, 3 H, H12), 1.16 (d, 1 H, $J = 8.59$ Hz, H8a), 0.82 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 298 K), *s-trans*-Isomer: $\delta = 146.5$ (C, C4), 132.8 (CH, C3), 121.3 (CH, C2), 121.2 (CH, C5), 41.5 (CH, C9), 41.3 (CH, C7), 37.8 (C, C10), 31.9 (CH_2 , C6), 31.5 (CH_2 , C8), 26.6 (CH_3 , C12), 20.9 (CH_3 , C11), 18.3 (CH_3 , C1) ppm.

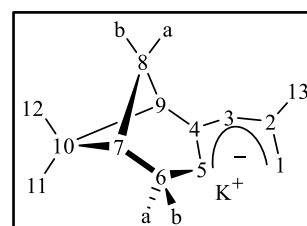
9.4.2.2 Enantiomerenreine Kalium-Pentadienide^[18,20]

Zur Herstellung der enantiomerenreinen Kalium-Pentadienide **3a-c** wird jeweils eine Lösung aus dem Kalium-*tert*-Pentoxid (35 mmol) in *ca.* 200 mL Hexan auf -78 °C abgekühlt und diese mit *n*-BuLi (35 mmol, 1.6 molare Hexanlösung) versehen. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min bei tiefen Temperaturen gerührt, bevor die entsprechenden 1,3-Pentadiene **2a-c** (35 mmol) langsam über eine Spritze hinzugegeben werden. Die Reaktionslösungen werden langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser für 12 h gerührt. Bei den Verbindungen **3a** und **3c** entstehen gelbe Suspensionen, während beim phenylsubstituierten Kaliumsalz **3b** eine rote-braune Lösung mit gelbem Feststoff entsteht. Nach Filtration über eine Umkehrfritte werden die gelben Feststoffe mit Pentan (3x20 mL) gründlich gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei den Verbindungen **3a-c** handelt es sich um äußerst pyrophore gelbe Feststoffe, die in der Glovebox aufbewahrt werden müssen. Die bei den Reaktionen verwendeten Glasgeräte müssen somit frei von jeglichen Wasser- und Sauerstoffspuren sein. Aufgrund der immensen Empfindlichkeit ist es zudem nur bedingt möglich, passende Werte in der Elementaranalyse zu erhalten. Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgt somit primär durch NMR-Spektroskopie.

Kalium-Pentadienid **3a**

Ausbeute: 90% (6.75 g, 31.50 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{K}$ (214.39): C, 72.83; H, 8.93. Gef. C, 70.67; H, 8.85.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{THF}-d_8$, 298 K): $\delta = 3.78$ – 3.73 (m, 1 H, H5), 3.27–3.22 (m, 1 H, 1H-*exo*), 3.11 (“d”, 1 H, $J = 2.01$ Hz, H3), 3.08 (“d”, 1 H, $J = 2.76$ Hz, 1H-*endo*), 2.58 (dt, 1 H, $J = 15.81$ Hz, $J = 3.01$ Hz, H6b), 2.46 (dt, 1 H, $J = 15.73$ Hz, $J = 2.82$ Hz, H6a), 2.07–1.99 (m, 1 H, H7), 2.26 (dt, 1 H, $J = 8.20$ Hz, $J = 5.65$ Hz,



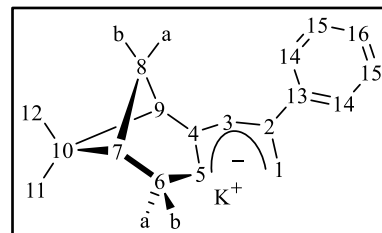
H8b), 1.78–1.74 (m, 1 H, H9), 1.73 (s, 3 H, H13), 1.28 (d, 1 H, $J = 8.28$ Hz, H8a), 1.21 (s, 3 H, H12), 0.91 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{THF}-d_8$, 298 K): $\delta = 149.4$ (C,

C4), 143.0 (C, C2), 84.1 (CH, C5), 82.5 (CH, C3), 75.7 (CH₂, C1), 53.9 (CH, C9), 42.5 (CH, C7), 38.8 (C, C10), 32.99 (CH₂, C6), 32.97 (CH₂, C8), 28.2 (CH₃, C13), 27.3 (CH₃, C12), 21.8 (CH₃, C11) ppm.

Kalium-Pentadienid 3b

Ausbeute: 90% (8.71 g, 31.50 mmol). **Elementaranalyse (%)** ber. für C₁₈H₂₁K (276.46): C, 78.20; H, 7.66. Gef.: C, 75.85; H, 7.16.

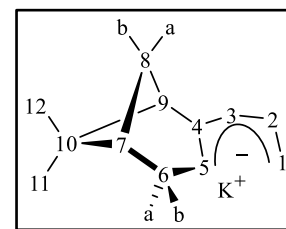
¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ = 7.50–7.44 (m, 2 H, H14), 7.11–7.03 (m, 2 H, H15), 7.02–6.96 (m, 1 H, H16), 4.06–3.99 (m, 1 H, H5), 3.60–3.56 (m, 1 H, 1H-*exo*), 3.47 (“d”, *J* = 2.02 Hz, H3), 3.35 (“d”, 1 H, *J* = 2.27 Hz, 1H-*endo*), 2.62 (dt, 1 H, *J* = 16.00 Hz, *J* = 2.96 Hz, H6b), 2.52 (dt, 1 H, *J* = 16.08 Hz, *J* = 2.84 Hz, H6a), 2.10–2.03 (m, 1 H, H7), 2.30 (dt, 1 H, *J* = 8.08 Hz, *J* = 5.56 Hz, H8b), 1.93–1.87 (m, 1 H, H9), 1.73 (s, 3 H, H13), 1.34 (d, 1 H, *J* = 8.08 Hz, H8a), 1.23 (s, 3 H, H12), 0.95 (s, 3 H, H11) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ = 149.5 (C, C4), 148.7 (C, C2), 152.1 (C, C13), 127.6 (CH, C15), 127.5 (CH, C14), 125.1 (CH, C16), 86.2 (CH, C3), 82.9 (CH, C5), 75.1 (CH₂, C1), 54.2 (CH, C9), 42.5 (CH, C7), 38.9 (C, C10), 33.2 (CH₂, C6), 33.1 (CH₂, C8), 27.3 (CH₃, C12), 21.8 (CH₃, C11) ppm.



Kalium-Pentadienid 3c

Ausbeute: 74% (5.19 g, 25.90 mmol). **Elementaranalyse (%)** ber. für C₁₂H₁₇K (200.37): C, 71.97; H, 8.56. Gef. C, 70.53; H, 8.34.

¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ = 6.00 (ddd, 1 H, *J* = 16.60 Hz, *J* = 10.81 Hz, *J* = 8.79 Hz, H2), 3.86–3.79 (m, 1 H, H5), 3.28 („dd“, 1 H, *J* = 10.86 Hz, *J* = 1.77 Hz, 1H-*exo*), 3.21–3.16 (m, 1 H, H3), 3.16–3.10 (m, 1 H, 1H-*endo*), 2.59 (dt, 1 H, *J* = 15.91 Hz, *J* = 2.90 Hz, H6b), 2.47 (dt, 1 H, *J* = 15.92 Hz, *J* = 2.65 Hz, H6a), 2.07–2.00 (m, 1 H, H7), 2.26 (dt, 1 H, *J* = 8.08 Hz, *J* = 5.68 Hz, H8b), 1.79–1.74 (m, 1 H, H9), 1.32 (d, 1 H, *J* = 8.34 Hz, H8a), 1.21 (s, 3 H, H12), 0.91 (s, 3 H, H11) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ = 150.2 (C, C4), 135.9 (C, C2), 86.9 (CH, C5), 80.4 (CH, C3), 75.2 (CH₂, C1), 53.1 (CH, C9), 42.4 (CH, C7), 38.8 (C, C10), 33.0 (CH₂, C6), 32.9 (CH₂, C8), 27.2 (CH₃, C12), 21.9 (CH₃, C11) ppm.



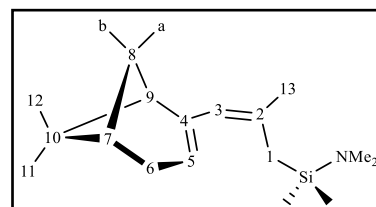
9.4.2.3 Enantiomerenreine Aminosilylpentadiene^[21]

Zur Synthese der enantiomerenreinen Aminosilylpentadiene **4a-c**, **5a-c** und **6a-c** werden die Kalium-Pentadienide **3a-c** (9.5 mmol) jeweils in 150 mL trockenem THF gelöst. Die dabei entstehenden dunkelroten Lösungen werden auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach der anschließenden Zugabe von einem Äquivalent der Dialkylamino-dimethylchlorsilane ($\text{ClSiMe}_2\text{NMe}$, $\text{ClSiMe}_2\text{NEt}$) beziehungsweise des Monoalkylamino-dimethylchlorsilans $\text{ClSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$ werden die Reaktionsansätze langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Bei einer Temperatur von *ca.* $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ findet eine vollständige Entfärbung der Suspensionen statt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 100 mL Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Kaliumchlorids mittels Filtration über Celite wird das Hexan abgezogen und die zurückbleibende Lösung destilliert (Ölpumpenvakuum, Ölbad 180°C). Bei den Aminosilylpentadienen **4a-c**, **5a-c** und **6a-c** handelt es sich um farblose, hochviskose Flüssigkeiten. Spuren von Sauerstoff führen zu einer gelblichen Verfärbung.

Aminosilylpentadien **4a**

Ausbeute: 73% (1.92 g, 3.94 mmol). **Siedepunkt:** $71\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}/0.011\text{ mbar}$. **GC/MS:** 18.08 min. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NSi}$ (277.53): C, 73.57; H, 11.26. Gef.: C, 73.12; H, 11.09.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.63–5.58 (m, 1 H, H3), 5.55–5.50 (m, 1 H, H5), 2.44–2.38 (m, 1 H, H8b), 2.41 (br s, 1 H, NMe_2), 2.38–2.32 (m, 2 H, H6), 2.33–2.22 (m, 1 H, H9), 2.08–2.02 (m, 1 H, H7), 1.91 (d, 1 H, J = 13.14 Hz, H1), 1.85 (d, 1 H, J = 13.14 Hz, H1), 1.77 (br s, 3 H, H13), 1.38 (d, 1 H, J = 8.56 Hz, H8a), 1.28 (s, 3 H, H12), 1.01 (s, 3 H, H11), 0.14 (s, 6 H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 146.3 (C, C4), 135.0 (C, C2), 124.8 (CH, C3), 119.2 (CH, C5), 47.8 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 38.1 (CH_3 , NMe_2), 37.9 (C, C10), 32.2 (CH_2 , C6), 32.0 (CH_2 , C8), 27.2 (CH_3 , C13), 26.7 (CH_3 , C12), 24.9 (CH_2 , C1), 21.5 (CH_3 , C11), -1.59 (CH_3 , SiMe_2), -1.58 (CH_3 , SiMe_2) ppm.

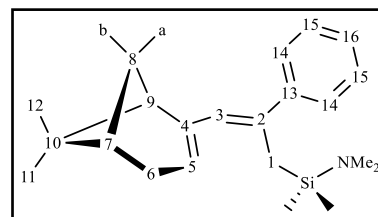


Aminosilylpentadien **4b**

Ausbeute: 70% (2.26 g, 6.5 mmol). **Siedepunkt:** $180\text{ }^{\circ}\text{C}/0.012\text{ mbar}$. **GC/MS:** 23.23 min. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NSi}$ (339.59): C, 77.81; H, 9.79. Gef.: C, 77.66; H,

9.81.

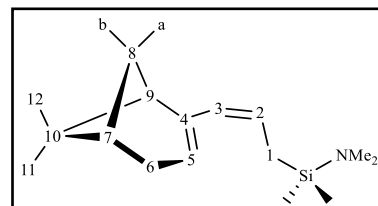
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 7.35–7.31 (m, 2 H, H14), 7.18–7.13 (m, 2 H, H15), 7.10–7.05 (m, 1 H, H16), 6.02–5.99 (m, 1 H, H3), 5.74–5.69 (m, 1 H, H5), 2.47–2.35 (m, 6 H, H1, H6, H8b, H9), 2.27 (br s, 1 H, NMe_2), 2.10–2.04 (m, 1 H, H7), 1.42 (d, 1H, J = 8.08 Hz, H8a), 1.30 (s, 3 H, H12), 1.05 (s, 3 H, H11), 0.36 (s, 3 H, SiMe_2), 0.33 (s, 3 H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 146.8 (C, C4), 146.3 (C, C13), 139.7 (C, C2), 128.7 (CH, C15), 127.7 (CH, C3), 127.5 (CH, 14), 127.2 (CH, C16), 121.3 (CH, C5), 48.2 (CH, C9), 41.4 (CH, C7), 38.33 (C, C10), 38.25 (CH_3 , NMe_2), 32.7 (CH_2 , C6), 32.4 (CH_2 , C8), 26.9 (CH_3 , C12), 23.5 (CH_2 , C1), 21.9 (CH_3 , C11), –1.28 (CH_3 , SiMe_2), –1.30 (CH_3 , SiMe_2) ppm.



Aminosilylpentadien 4c

Ausbeute: 80% (2.00 g, 7.60 mmol). **Siedepunkt:** 65–75 °C/0.030 mbar. **GC/MS:** 17.36 min. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NSi}$ (263.49): C, 72.93; H, 11.09. Gef.: C, 72.93; H, 10.97.

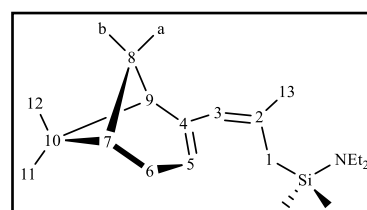
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.85–5.78 (m, 1 H, H3), 5.62–5.57 (m, 1 H, H5), 5.51–5.42 (m, 1 H, H2), 2.45–2.37 (m, 2 H, H8b, H9), 2.42 (br s, 1 H, NMe_2), 2.35–2.24 (m, 2 H, H6), 2.07–2.00 (m, 1 H, H7), 1.90–1.83 (m, 2 H, H1), 1.37 (d, 1H, J = 8.08 Hz, H8a), 1.27 (s, 3 H, H12), 1.01 (s, 3 H, H11), 0.12 (s, 6 H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 146.0 (C, C4), 128.4 (C, C3), 126.4 (CH, C2), 121.0 (CH, C5), 47.2 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 38.2 (CH_3 , NMe_2), 38.0 (C, C10), 32.2 (CH_2 , C6), 32.0 (CH_2 , C8), 26.6 (CH_3 , C12), 21.5 (CH_3 , C11), 20.8 (CH_2 , C1), –2.5 (CH_3 , SiMe_2) ppm.



Aminosilylpentadien 5a

Ausbeute: 82% (2.38 g, 7.79 mmol). **Siedepunkt:** 65–75°C/0.095 mbar. **GC/MS:** 19.62 min. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{NSi}$ (305.57): C, 74.68; H, 11.54. Gef.: C, 73.77; H, 11.18.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.63–5.59 (m, 1 H, H3), 5.58–5.54 (m, 1 H, H5), 2.34–2.18 (m, 1 H, H6, H8b, H9), 2.77 (q, 4 H, J = 7.07 Hz, NEt_2), 2.08–2.02 (m, 1 H, H7), 1.96 (d, 1 H, J = 13.14 Hz, H1), 1.88 (d, 1 H, J = 13.14 Hz,

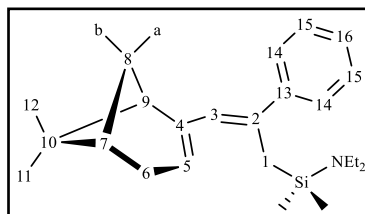


H1), 1.79 (br s, 3 H, H13), 1.39 (d, 1H, $J = 8.59$ Hz, H8a), 1.29 (s, 3 H, H12), 1.02 (s, 3 H, H11), 0.97 (t, 6 H, $J = 6.94$ Hz, NEt₂), 0.03 (s, 6 H, SiMe₂), -0.01 (s, 6 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 146.4$ (C, C4), 135.1 (C, C2), 124.8 (CH, C3), 119.3 (CH, C5), 47.8 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 40.5 (CH₂, NEt₂), 38.0 (C, C10), 32.2 (CH₂, C6), 32.0 (CH₂, C8), 27.5 (CH₃, C13), 26.7 (CH₃, C12), 25.8 (CH₂, C1), 21.5 (CH₃, C11), 16.2 (CH₃, NEt₂), 0.48 (CH₃, SiMe₂), 0.40 (CH₃, SiMe₂) ppm.

Aminosilylpentadien 5b

Ausbeute: 63% (2.20 g, 5.99 mmol). **Siedepunkt:** 180 °C/0.010 mbar. **GC/MS:** 24.32 min. **Elementaranalyse (%)** ber. für C₂₄H₃₇NSi (367.64): C, 78.41; H, 10.41. Gef.: C, 77.64; H, 10.04.

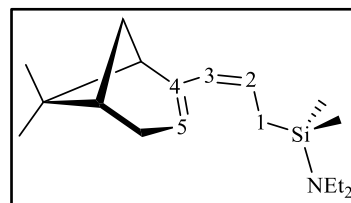
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 7.35$ –7.30 (m, 2 H, H14), 7.18–7.11 (m, 2 H, H15), 7.10–7.04 (m, 1 H, H16), 5.98–5.95 (m, 1 H, H3), 5.78–5.71 (m, 1 H, H5), 2.69 (q, 6 H, $J = 7.07$ Hz, NEt₂), 2.48–2.32 (m, 6 H, H1, H6, H8b, H9), 2.10–2.04 (m, 1 H, H7), 1.41 (d, 1H, $J = 8.08$ Hz, H8a), 1.30 (s, 3 H, H12), 1.03 (s, 3 H, H11), 0.92 (t, 4 H, $J = 7.07$ Hz, NEt₂), 0.006 (s, 3 H, SiMe₂), -0.003 (s, 3 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 146.8$ (C, C4), 146.4 (C, C13), 139.8 (C, C2), 128.7 (CH, C15), 127.8 (CH, C3), 127.6 (CH, 14), 127.3 (CH, C16), 121.4 (CH, C5), 48.1 (CH, C9), 41.4 (CH, C7), 41.0 (CH₂, NEt₂), 38.4 (C, C10), 32.7 (CH₂, C6), 32.4 (CH₂, C8), 26.9 (CH₃, C12), 24.1 (CH₂, C1), 21.5 (CH₃, C11), 16.7 (CH₃, NEt₂), -0.2 (CH₃, SiMe₂), -0.3 (CH₃, SiMe₂) ppm.



Aminosilylpentadien 5c

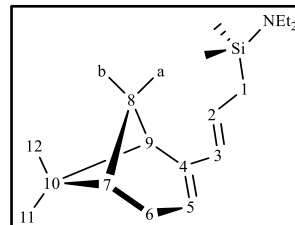
Ausbeute: 84% (2.33 g, 7.98 mmol). Es liegt ein Gemisch aus dem *s-cis*- und *s-trans*-Isomer vor (1.85 : 1). **Siedepunkt:** 55–60 °C/0.010 mbar. **GC/MS:** 19.00 min (*s-cis*) und 18.88 min (*s-trans*). **Elementaranalyse (%)** ber. für C₁₈H₃₃NSi (291.55): C, 74.15; H, 11.41. Gef.: C, 73.05; H, 11.46.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K) *s-cis*-Isomer: $\delta = 5.83$ (dq, 1 H, $J = 11.62$ Hz, $J = 1.43$ Hz, H3), 5.63–5.59 (m, 1 H, H5), 5.49 (ddt, 1 H, $J = 11.62$ Hz, $J = 8.97$ Hz, $J = 0.76$ Hz, H2), 2.76 (q, 4 H, $J = 7.07$ Hz, NEt₂), 2.46 (dt, 1 H, $J = 5.68$ Hz, $J = 1.42$ Hz, H9), 2.42–2.37 (m, 1 H, H8b), 2.35–2.21 (m, 2 H, H6), 2.08–2.00 (m, 1 H, H7), 1.88 (ddd, 2 H, $J = 8.97$ Hz, $J = 5.05$ Hz, $J = 1.38$ Hz, H1), 1.37 (“d”, 1H, $J = 8.34$ Hz, H8a), 1.28 (s, 3 H, H12), 1.03 (s, 3 H, H11), 0.95 (t, 6 H, $J = 6.82$ Hz, NEt₂), 0.15 (s, 6 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-



NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K), *s-cis*-Isomer: δ = 146.1 (C, C4), 128.4 (C, C3), 126.7 (CH, C2), 121.1 (CH, C5), 47.2 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 40.5 (CH₂, NEt₂), 38.1 (C, C10), 32.2 (CH₂, C6), 31.9 (CH₂, C8), 26.6 (CH₃, C12), 21.7 (CH₂, C1), 21.5 (CH₃, C11), 16.24 (CH₃, NEt₂), -1.5 (CH₃, SiMe₂) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K), *s-trans*-Isomer: δ = 6.08 („d“, 1 H, J = 15.66 Hz, H3), 5.69 (dt, 1 H, J = 15.92 Hz, J = 7.96, H2), 5.39–5.36 (m, 1 H, H5), 2.73 (q, 4 H, J = 7.07 Hz, NEt₂), 2.66 (dt, 1 H, J = 5.58 Hz, J = 1.34 Hz, H9), 2.43–2.36 (m, 1 H, H8b), 2.30–2.22 (m, 2 H, H6), 2.08–2.00 (m, 1 H, H7), 1.60 (d, 2 H, J = 8.08 Hz, H1), 1.30 („d“, 1H, J = 8.84 Hz, H8a), 1.30 (s, 3 H, H12), 0.93 (s, 3 H, H11), 0.94 (t, 6 H, J = 6.80 Hz, NEt₂), 0.08 (s, 6 H, SiMe₂) ppm.

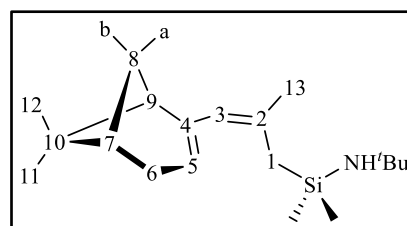


¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K), *s-trans*-Isomer: δ = 147.2 (C, C4), 130.8 (C, C3), 123.8 (CH, C2), 119.6 (CH, C5), 41.9 (CH, C9), 41.7 (CH, C7), 40.5 (CH₂, NEt₂), 38.0 (C, C10), 32.1 (CH₂, C6), 31.7 (CH₂, C8), 26.7 (CH₃, C12), 24.6 (CH₂, C1), 21.1 (CH₃, C11), 16.24 (CH₃, NEt₂), -1.8 (CH₃, SiMe₂), -1.9 (CH₃, SiMe₂) ppm.

Aminosilylpentadien 6a

Ausbeute: 79% (2.29 g, 7.51 mmol). **Siedepunkt:** 70 °C/0.24 mbar. **GC/MS:** 18.54 min. **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₉H₃₅NSi (305.58): C, 74.68; H, 11.55. Gef.: C, 73.94; H, 11.48.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 5.62 („s“, 1 H, H3), 5.59 („s“, 1 H, H5), 2.41 (dt, 1 H, J = 8.53 Hz, J = 5.65 Hz, H8b), 2.37–2.28 (m, 3 H, H6 und H9), 2.08–2.02 (m, 1 H, H7), 1.88 (brs, 2 H, H1), 1.80 (s, 3 H, H13), 1.39 (d, 1 H, J = 8.53 Hz, H8a), 1.28 (s, 3 H, H12), 1.12 (s, 9 H, ^tBu),



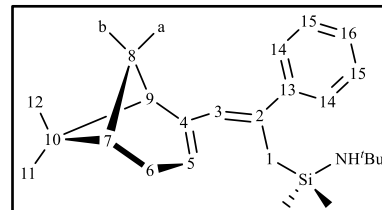
1.01 (s, 3 H, H11), 0.69 (brs, 1 H, NH), 0.22 („brd“, 6 H, J = 1.00 Hz, SiMe₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 146.3 (C, C4), 135.4 (C, C2), 124.7 (CH, C3), 119.5 (CH, C5), 49.4 (C, ^tBu), 47.8 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 38.0 (C, C10), 33.9 (CH₃, ^tBu), 32.2 (CH₂, C6), 32.0 (CH₂, C8), 27.4 (CH₃, C13), 26.9 (CH₂, C1), 26.7 (CH₃, C12), 21.6 (CH₃, C11), 3.0 (CH₃, SiMe₂), 2.9 (CH₃, SiMe₂) ppm.

Aminosilylpentadien 6b

Ausbeute: 72% (2.51 g, 6.84 mmol). **Siedepunkt:** 105 °C/0.02 mbar. **GC/MS:** 24.10 min.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₄H₃₇NSi (367.27): C, 78.41; H, 10.14. Gef.: C, 76.42; H, 10.05.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 7.31–7.25 (m, 2 H, H14), 7.12–7.07 (m, 2 H, H15), 7.04–7.00 (m, 1 H, H16), 5.91–5.70 (m, 1 H, H3), 5.74–5.70 (m, 1 H, H5), 2.41–2.24 (m, 5 H, H1, H6 und H8b), 2.03–1.95 (m, 1 H, H7), 1.36 (d, 1 H, J = 8.12 Hz, H8a), 1.24 (s, 3 H, H12), 1.01 (s, 9 H, ^tBu), 0.98 (s, 3 H, H11), 0.50 (brs, 1 H, NH), 0.01 (“brd”, 6 H, J = 4.24 Hz, SiMe₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 146.4 (C, C4), 146.1 (C, C13), 139.7 (C, C2), 128.4 (CH, C15), 127.4 (CH, C14), 127.3 (CH, C3), 127.0 (CH, C16), 121.4 (CH, C5), 49.4 (C, ^tBu), 47.5 (CH, C9), 41.0 (CH, C7), 38.0 (C, C10), 33.9 (CH₃, ^tBu), 32.2 (CH₂, C6), 32.1 (CH₂, C8), 26.6 (CH₃, C12), 24.9 (CH₂, C1), 21.6 (CH₃, C11), 2.6 (CH₃, SiMe₂), 2.5 (CH₃, SiMe₂) ppm.

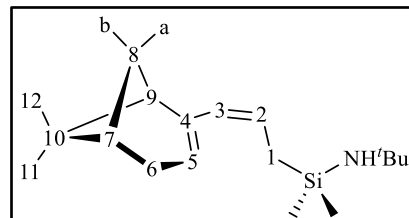


Aminosilylpentadien 6c

Ausbeute: 63% (1.74 g, 5.99 mmol). **Siedepunkt:** 47 °C/0.014 mbar. **GC/MS:** 18.43 min.

Elementaranalyse (%) ber. für C₁₈H₃₃NSi (291.24): C, 74.15; H, 11.41. Gef.: C, 72.44; H, 11.70.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 5.85 (“dq”, 1 H, J = 11.63 Hz, J = 1.43 Hz, H3), 5.67–5.62 (m, 1 H, H5), 5.52 (dt, 1 H, J = 11.50 Hz, J = 9.03 Hz, H2), 2.46 (dt, 1 H, J = 5.63 Hz, J = 1.38 Hz, H9), 2.40 (dt, 1 H, J = 8.60 Hz, J = 5.68 Hz, H8b), 2.36–2.25 (m, 2 H, H6), 2.05–2.00 (m, 1 H, H7), 1.89 („ddq“, 2 H, J = 10.51 Hz, J = 9.03 Hz, J = 1.45 Hz, H1), 1.38 (d, 1 H, J = 8.32 Hz, H8a), 1.28 (s, 3 H, H12), 1.15 (s, 9 H, ^tBu), 1.02 (s, 3 H, H11), 0.57 (brs, 1 H, NH), 0.19 (s, 6 H, J = 1.00 Hz, SiMe₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 146.0 (C, C4), 128.4 (CH, C3), 126.7 (CH, C2), 121.2 (CH, C5), 49.4 (C, ^tBu), 47.2 (CH, C9), 41.0 (CH, C7), 38.0 (C, C10), 33.9 (CH₃, ^tBu), 32.2 (CH₂, C6), 31.9 (CH₂, C8), 26.6 (CH₃, C12), 23.0 (CH₂, C1), 21.5 (CH₃, C11), 1.29 (CH₃, SiMe₂), 1.26 (CH₃, SiMe₂) ppm.



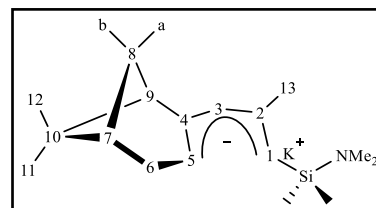
9.4.2.4 Enantiomerenreine Kalium-Amino-^[21] und Dikalium-Amidosilylpentadienide

Die Metallierung der Aminosilylpentadienide **4a-c** und **5a-c** erfolgt mit 1 Äquivalent der Schlosser-Base, während bei den Verbindungen **6a-c** zwei Äquivalente verwendet werden müssen. Die Kalium-Aminosilylpentadienide und Dikalium-Amidosilylpentadienide werden auf analoge Weise hergestellt. Hierzu wird das Kalium-*tert*-Pentoxid (5.00 mmol) jeweils in trockenem Hexan gelöst vorgelegt. Die farblosen Lösungen werden jeweils auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 1 Äq. *n*-BuLi (1.6 M Hexanlösung) versehen. Nach 10 min Rühren bei tiefen Temperaturen werden 5.00 mmol der Aminosilylpentadiene **4a-c** und **5a-c** beziehungsweise 2.50 mmol der Verbindungen **6a-c** hinzuge tropft. Während die Reaktionsansätze zur Herstellung der Kaliumsalze **7a-c**, **8a-c**, **9b** und **9c** langsam erwärmt und für mind. 4 h bei Raumtemperatur gerührt werden, darf bei der Synthese des Dikalium-Amidosilylpentadienids **9a** die Temperatur nie über $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ansteigen, da es ansonsten zur Zersetzung des Produktes kommt. Die gelben, äußerst pyrophoren Feststoffe werden abfiltriert, gründlich mit Hexan gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Aufbewahrung dieser Verbindungen muss in der Glovebox erfolgen. Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit ist es nicht möglich, passende Werte in der Elementaranalyse zu erhalten.

Kalium-Aminosilylpentadienid **7a**

Ausbeute: 73% (1.15 g, 3.65 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{NSiK}$ (315.61): C, 64.69; H, 9.58. Gef.: C, 64.33; H, 9.52.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K): δ = 4.57–4.49 (m, 1 H, H5), 3.44 ("s", 1 H, H3), 3.03 ("s", 1 H, H1), 2.55–2.37 (m, 2 H, H6), 2.45 ("s", 6 H, NMe_2), 2.07–1.99 (m, 1 H, H7), 2.27 (dt, 1 H, $J = 5.67\text{ Hz}$, $J = 8.08\text{ Hz}$, H8b), 1.82 (s, 3 H, H13), 1.79–1.75 (m, 1 H, H9), 1.26 (d, 1 H, $J = 8.61\text{ Hz}$, H8a), 1.21 (s, 3 H, H12), 0.91 (s, 3 H, H11), -0.01 (s, 3 H, SiMe_2), -0.03 (s, 3 H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K): δ = 151.6 (C, C2), 149.7 (C, C4), 91.4 (CH, C3), 90.1 (CH, C5), 74.7 (CH, C1), 54.0 (CH, C9), 42.5 (CH, C7), 39.0 (CH_3 , NMe_2), 38.7 (C, C10), 33.1 (CH_2 , C6), 32.8 (CH_2 , C8), 27.5 (CH_3 , C13), 27.3 (CH_3 , C12), 21.7 (CH_3 , C11), 1.2 (CH_3 , SiMe_2), 0.8 (CH_3 , SiMe_2) ppm.

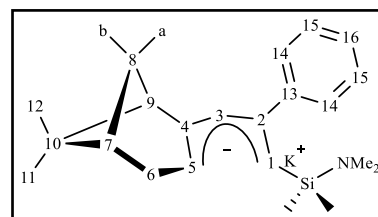


Kalium-Aminosilylpentadienid **7b**

Ausbeute: 70% (1.32 g, 3,50 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NSiK}$ (377.68): C, 69.96; H, 8.52. Gef.: C, 69.89; H, 8.58.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K): δ = 7.29–7.22 (m, 2 H, H14), 7.07–7.01 (m, 2 H, H15), 7.00–6.95 (m, 1 H, H16), 4.75–4.70 (m, 1 H, H5), 3.43 (“s”, 1 H, H3), 3.32 (“s”, 1 H, H1), 2.53 (“dq”, 2 H, H6), 2.33 (“s”, 6 H, NMe_2), 2.32–2.28 (m, 1 H, H8b), 2.09–2.03 (m, 1 H, H7), 1.84 (“dt”, 1 H, H9), 1.30 (d, 1 H, J = 8.08 Hz, H8a), 1.22 (s, 3 H, H12), 0.96 (s, 3 H, H11), –0.34 (s, 3 H, SiMe_2), –0.39 (s, 3 H, SiMe_2) ppm.

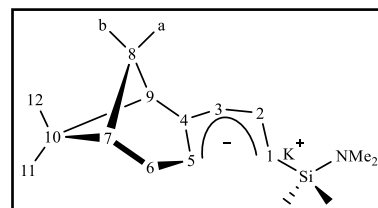
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K): δ = 157.8 (C, C2), 153.2 (C, C13), 149.5 (C, C4), 129.1 (CH, C14), 126.8 (CH, C15), 125.0 (CH, C16), 92.6 (CH, C3), 91.2 (CH, C5), 77.4 (CH, C1), 54.0 (CH, C9), 42.5 (CH, C7), 39.0 (CH_3 , NMe_2), 38.8 (C, C10), 33.2 (CH_2 , C6), 32.9 (CH_2 , C8), 27.2 (CH_3 , C12), 21.6 (CH_3 , C11), 1.0 (CH_3 , SiMe_2), 0.8 (CH_3 , SiMe_2) ppm.



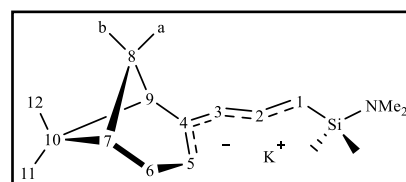
Kalium-Aminosilypentadienid 7c

Ausbeute: 78% (1.18 g, 3.90 mmol). Es liegt ein Gemisch aus dem *U*- und *S*-Isomer vor (2.41 : 1). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{NSiK}$ (301.58): C, 63.72; H, 9.36. Gef.: C, 63.18; H, 9.33.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K), *U*-Konformer: δ = 6.22 (dd, 1 H, J = 17.56 Hz, J = 9.22 Hz, H2), 4.49–4.46 (m, 1 H, H5), 3.47 (d, 1 H, J = 9.35 Hz, H3), 3.18 (d, 1 H, J = 17.68 Hz, H1), 2.49 (“tq”, 2 H, H6), 2.43 (s, 6 H, NMe_2), 2.37–2.19 (m, 1 H, H8b), 2.07–2.01 (, 1 H, H7), 1.79 (“dt”, 1 H, H9), 1.28 (d, 1 H, J = 8.08 Hz, H8a), 1.21 (s, 3 H, H12), 0.92 (s, 3 H, H11), –0.06 (s, 6 H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K), *U*-Konformer: δ = 150.6 (C, C4), 143.2 (C, C2), 91.6 (CH, C5), 87.9 (CH, C3), 76.2 (CH, C1), 53.1 (CH, C9), 42.4 (CH, C7), 39.0 (CH_3 , NMe_2), 38.8 (C, C10), 33.0 (CH_2 , C6), 32.9 (CH_2 , C8), 27.2 (CH_3 , C12), 21.7 (CH_3 , C11), –0.92 (CH_3 , SiMe_2) ppm.



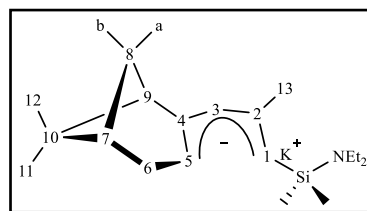
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K), *S*-Konformer: δ = 6.60 (dd, 1 H, J = 15.53 Hz, J = 13.02 Hz, H2), 4.38 (d, 1 H, J = 12.88 Hz, H3), 3.94–3.89 (m, 1 H, H5), 2.67 (d, 1 H, J = 15.41 Hz, H1), 2.37–2.19 (m, 3 H, H6, H8b), 2.39 (s, 6 H, NMe_2), 2.00–1.96 (, 1 H, H7), 1.79 (“dt”, 1 H, H9), 1.23 (d, 1 H, J = 7.84 Hz, H8a), 1.23 (s, 3 H, H12), 0.88 (s, 3 H, H11), –0.11 (s, 3 H, SiMe_2), –0.12 (s, 3 H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K), *S*-Konformer: δ = 150.9 (C, C4), 141.8 (C, C2), 91.8 (CH, C3), 87.1 (CH, C5), 64.3 (CH, C1), 53.1 (CH, C9), 42.9 (CH, C7), 39.1 (CH_3 , NMe_2), 38.6 (C, C10), 32.6 (CH_2 , C6), 32.5 (CH_2 , C8), 27.5 (CH_3 , C12), 21.3 (CH_3 , C11), –0.97 (CH_3 , SiMe_2), –1.04 (CH_3 , SiMe_2) ppm.



Kalium-Aminosilylpentadienid 8a

Ausbeute: 74% (1.27 g, 3.70 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{19}H_{34}NSiK$ (343.66): C, 66.40; H, 9.97. Gef.: C, 65.37; H, 9.68.

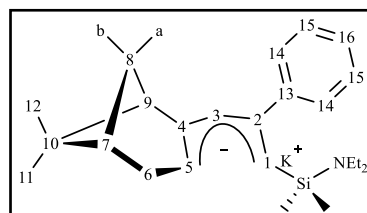
1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ = 4.56–4.51 (m, 1 H, H5), 3.44 ("s", 1 H, H3), 3.06 ("s", 1 H, H1), 2.89 (dq, 4 H, J = 6.95 Hz, J = 1.39 Hz, NEt_2), 2.48 (tq, 2 H, J = 16.67 Hz, J = 3.03 Hz, H6), 2.27 (dt, 1 H, J = 8.08 Hz, J = 5.68 Hz, H8b), 2.06–2.00 (m, 1 H, H7), 1.85 (s, 3 H, H13), 1.78 ("dt", 1 H, J = 5.68 Hz, J = 1.01 Hz, H9), 1.27 (d, 1 H, J = 8.08 Hz, H8a), 1.21 (s, 3 H, H12), 0.94 (t, 6 H, J = 6.95 Hz, NEt_2), 0.92 (s, 3 H, H11), 0.03 (s, 3 H, $SiMe_2$), –0.01 (s, 3 H, $SiMe_2$) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (101 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ = 151.7 (C, C2), 149.7 (C, C4), 91.3 (CH, C3), 89.9 (CH, C5), 75.3 (CH, C1), 54.0 (CH, C9), 42.5 (CH, C7), 40.7 (CH_2 , NEt_2), 38.8 (C, C10), 33.1 (CH_2 , C6), 32.8 (CH_2 , C8), 27.5 (CH_3 , C13), 27.2 (CH_3 , C12), 21.6 (CH_3 , C11), 16.3 (CH_3 , NEt_2), 3.0 (CH_3 , $SiMe_2$), 2.8 (CH_3 , $SiMe_2$) ppm.



Kalium-Aminosilylpentadienid 8b

Ausbeute: 63% (1.28 g, 3.15 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{24}H_{36}NSiK$ (405.73): C, 71.05; H, 8.94. Gef.: C, 70.46; H, 8.92.

1H -NMR (400 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ = 7.30–7.25 (m, 2 H, H14), 7.06–7.00 (m, 2 H, H15), 7.00–6.95 (m, 1 H, H16), 4.76–4.71 (m, 1 H, H5), 3.43 (s, 1 H, H3), 3.36 (s, 1 H, H1), 2.80 (dq, 4 H, J = 7.07 Hz, J = 4.29 Hz, NEt_2), 2.53 (tq, 2 H, J = 16.42 Hz, J = 3.03 Hz, H6), 2.30 (dt, 1 H, J = 8.08 Hz, J = 5.81 Hz, H8b), 2.10–2.04 (m, 1 H, H7), 1.84 ("dt", 1 H, H9), 1.31 (d, 1 H, J = 8.08 Hz, H8a), 1.22 (s, 3 H, 12), 0.97 (s, 3 H, 11), 0.88 (t, 6 H, J = 6.95 Hz, NEt_2), –0.03 (s, 3 H, $SiMe_2$), –0.41 (s, 3 H, $SiMe_2$) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (101 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ = 157.8 (C, C2), 153.1 (C, C13), 149.5 (C, C4), 129.2 (CH, C14), 126.8 (CH, C15), 125.0 (CH, C16), 92.6 (CH, C3), 91.0 (CH, C5), 77.9 (CH, C1), 54.0 (CH, C9), 42.5 (CH, C7), 41.0 (CH_2 , NEt_2), 38.8 (C, C10), 33.2 (CH_2 , C6), 32.9 (CH_2 , C8), 27.2 (CH_3 , C12), 21.6 (CH_3 , C11), 16.4 (CH_3 , NEt_2), 2.9 (CH_3 , $SiMe_2$), 2.5 (CH_3 , $SiMe_2$) ppm.

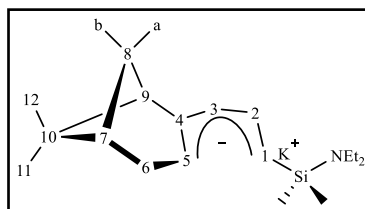


Kalium-Aminosilylpentadienid 8c

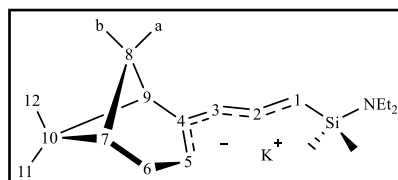
Ausbeute: 65% (1.07 g, 3.25 mmol). Es liegt ein Gemisch aus dem *U*- und *S*-Konformer vor (2.36 : 1). **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{18}H_{32}NSiK$ (329.64): C, 65.59; H, 9.74. Gef.: C,

64.59; H, 9.65.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K), *U*-Konfomer: $\delta = 6.25$ (dd, 1 H, $J = 17.68$ Hz, $J = 9.09$ Hz, H2), 4.48–4.44 (m, 1 H, H5), 3.47 (d, 1 H, $J = 9.09$ Hz, H3), 3.21 (d, 1 H, $J = 17.68$ Hz, H1), 2.87 (q, 4 H, $J = 6.99$ Hz, NEt_2), 2.49 (tq, 2 H, $J = 16.67$ Hz, $J = 3.00$ Hz, H6), 2.43–2.20 (m, 2 H, H8b), 2.07–2.00 (m, 1 H, H7), 1.79 (“dt”, 1 H, $J = 5.31$ Hz, $J = 1.01$ Hz, H9), 1.28 (d, 1 H, $J = 8.08$ Hz, H8a), 1.22 (s, 3 H, H12), 0.93 (t, 6 H, $J = 6.95$ Hz, NEt_2), 0.92 (s, 3 H, H11), -0.03 (s, 3H, SiMe_2), -0.04 (s, 3 H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K), *U*-Konfomer: $\delta = 150.7$ (C, C4), 143.3 (CH, C2), 91.1 (CH, C5), 87.9 (CH, C3), 77.2 (CH, C1), 53.2 (CH, C9), 42.5 (CH, C7), 40.8 (CH_2 , NEt_2), 38.8 (C, C10), 33.1 (CH_2 , C6), 32.9 (CH_2 , C8), 27.3 (CH_3 , C12), 21.6 (CH_3 , 11), 16.4 (CH_3 , NEt_2), 1.4 (CH_3 , SiMe_2), 1.0 (CH_3 , SiMe_2) ppm.



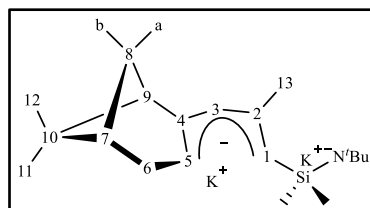
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K), *S*-Konfomer: $\delta = 6.64$ (dd, 1 H, $J = 15.66$ Hz, $J = 12.88$ Hz, H2), 4.36 (d, 1 H, $J = 12.88$ Hz, H3), 3.91–3.86 (m, 1 H, H5), 2.69 (d, 1 H, $J = 15.41$ Hz, H1), 2.84 (dq, 4 H, $J = 6.98$ Hz, $J = 1.39$ Hz, NEt_2), 2.38–2.19 (m, 3 H, H6, H8b), 2.01–1.96 (m, 1 H, H7), 1.79 (“dt”, 1 H, H9), 1.23 (s, 3 H, H12), 1.20 (d, 1 H, $J = 8.08$ Hz, H8a), 0.90 (t, 6 H, $J = 6.86$ Hz, NEt_2), 0.88 (s, 3 H, H11), -0.09 (s, 3H, SiMe_2), -0.10 (s, 3 H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K), *S*-Konfomer: $\delta = 151.0^a$ (C, C4), 142.1^a (CH, C2), 91.5^a (CH, C3), 86.5^a (CH, C5), 65.3^a (CH, C1), 53.2 (CH, C9), 42.9 (CH, C7), 40.7 (CH_2 , NEt_2), 38.6 (C, C10), 32.6 (CH_2 , C6), 32.5 (CH_2 , C8), 27.5 (CH_3 , C12), 21.3 (CH_3 , 11), 16.4 (CH_3 , NEt_2), 1.44 (CH_3 , SiMe_2), 1.40 (CH_3 , SiMe_2) ppm. (^aAufgrund der geringen Konzentration des *S*-Konformers sind die entsprechenden Resonanzen nur in den zweidimensionalen $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ HSQC/HMBC-Experimenten nachweisbar.)



Dikalium-Amidosilylpentadienid 9a

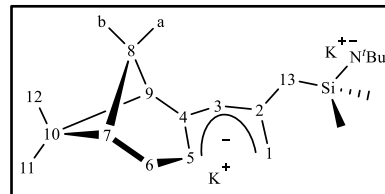
Ausbeute: 93% (0.89 g, 2.33 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NSiK}_2$ (381.76): C, 59.78; H, 8.71. Gef.: C, 59.11; H, 8.86.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K): $\delta = 3.77$ (brs, 1 H, H5), 3.30 (brs, 1 H, H3), 3.20 (brs, 1 H, H1), 2.64–2.42 (m, 2 H, H6), 2.35–2.21 (m, 1 H, H8b), 2.01–1.99 (m, 1 H, H7), 1.90 (s, 3 H, H13), 1.84 („t“, 1 H, $J = 5.49$ Hz, H9), 1.26–1.24 (m, 1 H, H8a), 1.22 (s, 3 H, H12), 1.15 (s, 9 H, ^tBu), 0.95 (s, 3 H, H11), -0.09 (s, 3H, SiMe_2), -0.11 (s,



3 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ = 149.7 (C, C2), 149.2 (C, C4), 93.9 (CH, C3), 82.3 (CH, C5), 75.7 (CH, C1), 52.6 (CH, C9), 49.5 (C, ^tBu), 42.4 (CH, C7), 38.9 (C, C10), 34.2 (CH₃, ^tBu), 33.1 (CH₂, C6), 32.8 (CH₂, C8), 27.7 (CH₃, C13), 27.15 (CH₃, C12), 22.2 (CH₃, C11), 7.5 (CH₃, SiMe₂) ppm.

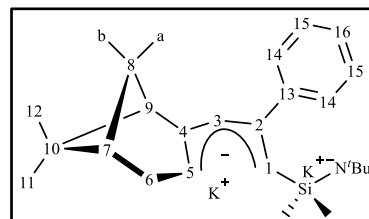
¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ = 4.51–4.45 (m, 1 H, H3), 3.40 (brs, 1 H, H5), 3.15–3.10 (m, 2 H, H1), 2.47 („tq“, 2 H, *J* = 16.98 Hz, *J* = 3.26 Hz, H6), 2.26 (dt, 1 H, *J* = 7.91 Hz, *J* = 5.71 Hz, H8b), 2.06–2.00 (m, 1 H, H7), 1.90 (s, 1 H, H13),



1.88 („t“, 1 H, *J* = 1.88 Hz, H13), 1.77 („t“, 1 H, *J* = 5.65 Hz, H9), 1.26 (d, 1 H, *J* = 8.03 Hz, H8a), 1.21 (s, 3 H, H12), 1.14 (s, 9 H, ^tBu), 0.91 (s, 3 H, H11), 0.08 (s, 3 H, SiMe₂), 0.06 (s, 3 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ = 151.2 (C, C4), 149.7 (CH, C2), 90.9 (CH, C5), 89.3 (CH, C3), 78.6 (CH₂, C1), 54.02/54.07 (CH, C9), 49.5 (C, ^tBu), 42.5 (CH, C7), 38.8 (C, C10), 34.2 (CH₃, ^tBu), 33.2/33.0 (CH₂, C6), 32.8 (CH₂, C8), 27.67/27.38 (CH₂, C13), 27.28 (CH₃, C12), 21.6 (CH₃, 11), 5.9 (CH₃, SiMe₂), ppm.

Dikalium-Amidosilylpentadienid 9b

Ausbeute: 86% (0.95 g, 2.15 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₂₄H₃₅NSiK₂ (443.18): C, 64.95; H, 7.95. Gef.: C, 64.37; H, 7.69. Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Spektren sind in THF-*d*₈ bei 298 K aufgenommen worden. Dabei zeigt sich, dass mindestens zwei Verbindungen nebeneinander vorliegen, wobei

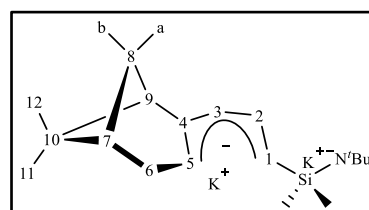


es aufgrund der Vielzahl an Resonanzen zu Überlappungen kommt. Zudem kann innerhalb einer Woche der Zerfall des Kaliumsalzes zum freien Liganden beobachtet werden kann. Daher ist auf eine genaue Zuordnung der ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen verzichtet worden.

Dikalium-Amidosilylpentadienid 9c

Ausbeute: 90% (0.83 g, 2.25 mmol). Es liegt ein Gemisch aus dem *s-cis*- und *s-trans*-Isomer vor (5 : 1). **Elementaranalyse** (%) ber. für C₁₈H₃₁NSiK₂ (367.15): C, 58.79; H, 8.50. Gef.: C, 58.41; H, 8.83.

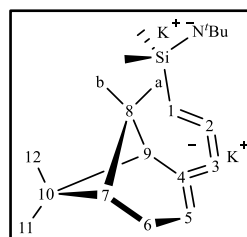
¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 298 K) *s-cis*-Isomer: δ = 6.31 (dd, 1 H, *J* = 17.81 Hz (*trans*), *J* = 8.97 Hz (*cis*), H2), 4.51 (brs, 1 H, H5), 3.49 (d, 1 H, *J* = 8.84 Hz (*cis*), H3), 3.30 (d, 1 H, *J* = 17.94 Hz (*trans*), H1), 2.68–2.20 (m, 3 H, H6, H8b), 2.09–



1.95 (m, 1 H, H7), 1.80 („t“, 1 H, $J = 5.43$ Hz, H9), 1.35–1.25 (m, 1 H, H8a), 1.22 (s, 3 H, H12), 1.15 (s, 9 H, t Bu), 0.91 (s, 3 H, H11), -0.02 (s, 3 H, SiMe₂), -0.08 (s, 3 H, SiMe₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF-*d*₈, 298 K) *s-cis*-Isomer: $\delta = 150.3$ (C, C4), 144.1 (CH, C2), 89.6 (CH, C5), 88.2 (CH, C3), 80.25 (CH, C1), 53.5 (CH, C9), 52.5 (C, t Bu), 42.5 (CH, C7), 39.0 (C, C10), 38.7 (CH₃, t Bu), 33.20 (CH₂, C6), 32.97 (CH₂, C8), 27.4 (CH₃, C12), 21.9 (CH₃, C11), 8.4 (CH₃, SiMe₂), 7.5 (CH₃, SiMe₂) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 298 K) *s-trans*-Isomer: $\delta = 6.23$ (dd, 1 H, $J = 17.68$ Hz (*trans*), $J = 9.09$ Hz (*cis*), H2), 4.42 (brs, 1 H, H5), 3.43 (d, 1 H, $J = 9.09$ Hz (*cis*), H3), 3.24 (d, 1 H, $J = 17.68$ Hz (*trans*), H1), 2.68–2.20 (m, 3 H, H6, H8b), 2.09–1.95 (m, 1 H, H7), 1.76 („t“, 1 H, $J = 5.81$ Hz, H9), 1.35–1.25 (m, 1 H, H8a), 1.20 (s, 3 H, H12), 1.15 (s, 9



H, t Bu), 0.90 (s, 3 H, H11), 0.02 (s, 3 H, SiMe₂), -0.00 (s, 3 H, SiMe₂) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF-*d*₈, 298 K) *s-trans*-Isomer: $\delta = 150.9$ (C, C4), 142.9 (CH, C2), 90.9 (CH, C5), 87.6 (CH, C3), 80.29 (CH, C1), 53.4 (CH, C9), 52.5 (C, t Bu), 42.7 (CH, C7), 39.4 (C, C10), 38.7 (CH₃, t Bu), 33.25 (CH₂, C6), 33.07 (CH₂, C8), 27.7 (CH₃, C12), 21.8 (CH₃, C11), 4.5 (CH₃, SiMe₂), 4.1 (CH₃, SiMe₂) ppm.

9.4.3 Komplexsynthese

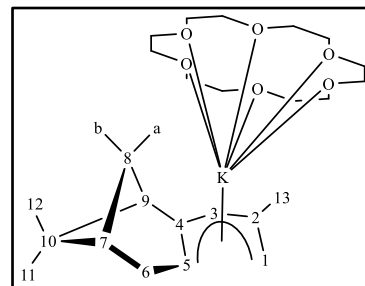
9.4.3.1 18-Krone-6-Ether-Komplexe

Für die Kronenetherkomplexe werden zunächst konzentrierte Toluollösungen aus 18-Krone-6-Ether hergestellt. Ein Äq. dieser farblosen Lösungen wird auf die Kaliumsalze (**3a**, **3c**: 0.75 mmol, **7b**: 0.13 mmol, **8a**: 0.29 mmol) gegeben. Die hierbei entstehenden dunkelroten Lösungen werden mit wenigen Tropfen an Pentan überschichtet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, rot-orangefarbene Einkristalle entstehen bei -30 °C innerhalb von 24 h.

3a-18K6^[20]

Ausbeute: 22% (79.0 mg, 0.17 mmol). **Elementaranalyse** (%)

ber. für C₂₅H₄₃O₆K (478.71): C, 62.73; H, 9.05. Gef.: C, 62.77; H, 8.82. ^1H -NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 4.44$ – 4.39 (m, 1 H, H5), 4.03 („d“, 1 H, $J = 3.26$ Hz, H1-*endo*), 3.85–3.81 (m, 1 H, H1-*exo*), 3.74 („d“, 1 H, $J = 2.01$ Hz, H3), 3.23 (s, 24 H, 18-Krone-6), 3.15–3.01 (m, 2 H, H6), 2.55–2.46 (m, 2 H, H7,



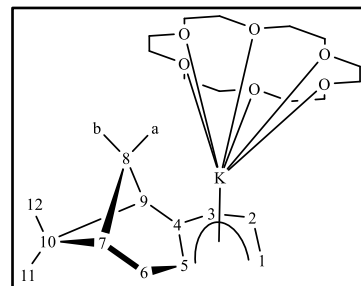
H8a), 2.36 (br dt, 1 H, H9), 2.26 (s, 3 H, H13), 1.89–1.82 (m, 1 H, H8b), 1.63 (s, 3 H, H12), 1.54 (s, 3 H, H11) *ppm*. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 150.1 (C, C4), 143.0 (C, C2), 83.1 (CH, C3), 82.0 (CH, C5), 77.5 (CH_2 , C1), 70.0 (CH_2 , 18-Krone-6), 54.2 (CH, C9), 42.9 (CH, C7), 40.0 (C, C10), 33.9 (CH_2 , C6), 31.4 (CH_2 , C8), 29.6 (CH_3 , C13), 28.0 (CH_3 , C12), 22.1 (CH_3 , C11) *ppm*.

3c-18K6^[18]

Ausbeute: 61% (213.3 mg, 0.46 mmol). **Elementaranalyse** (%)

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{K}$ (464.68): C, 62.03; H, 8.89. Gef.: 61.34; H,

8.88. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 6.74 (ddd, 1 H, J = 16.31 Hz, J = 10.54 Hz, J = 8.78 Hz, H2), 4.50 ("br s", 1 H, H5), 4.13 (dd, 1 H, J = 16.19 Hz, J = 2.89 Hz, H1-endo), 3.95 (dd, 1 H, J = 10.66 Hz, J = 2.64 Hz, H1-exo), 3.87 (d, 1 H,



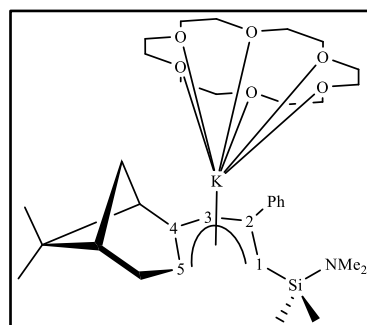
J = 8.78 Hz, H3), 3.23 (s, 24 H, 18-Krone-6), 3.11–3.00 (m, 2 H, H6), 2.57–2.49 (m, 2 H, H7, H8b), 2.41–2.35 (m, 1 H, H9), 1.85 ("d", 1 H, J = 6.53 Hz, H8a), 1.63 (s, 3 H, H12), 1.58 (s, 3 H, H11) *ppm*. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 150.9 (C, C4), 136.9 (CH, C2), 84.8 (CH, C3), 81.3 (CH, C5), 76.7 (CH_2 , C1), 70.2 (CH_2 , 18-Krone-6), 53.5 (CH, C9), 42.9 (CH, C7), 39.9 (C, C10), 33.9 (CH_2 , C6), 31.7 (CH_2 , C8), 27.9 (CH_3 , C12), 22.1 (CH_3 , C11) *ppm*.

7b-18K6^[21]

Ausbeute: 43% (42.0 mg, 0.05 mmol). **Elementaranalyse** (%)

ber. für $\text{C}_{44.5}\text{H}_{68}\text{NSiKO}_6$ (780.22): C, 68.51; H, 8.79. Gef.: C,

68.10; H, 8.80. Die NMR Experimente wurden mit kristallinem Material durchgeführt. Dabei werden zwei verschiedene Isomere in einem 3 : 1 Verhältnis beobachtet. Aufgrund der Vielzahl an Resonanzen ist eine eindeutige Zuordnung nur für



die SiMe_2 - und NMe_2 -Gruppe sowie für das Pentadienylfragment möglich. Im Hauptprodukt koordiniert der Pentadienylligand im η^5 -U-Bindungsmodus an das $18\text{K}6^+$ -Fragment, im Nebenprodukt hingegen koordiniert die Aminofunktion an $18\text{K}6^+$. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) Hauptprodukt: δ = 5.27–5.23 (m, 1 H, H5), 3.94 ("s", 1 H, H3), 3.81 ("s", 1 H, H1), 3.02 (s, 18-Krone-6), 2.69 (s, 6 H, NMe_2), 0.29 (s, 3 H, SiMe_2), 0.11 (s, 3 H, SiMe_2) *ppm*. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 158.4 (C, C-phenyl), 153.6 (C, C2), 149.6 (C, C4), 93.0 (CH, C3), 90.1 (CH, C5), 76.1 (CH, C1), 69.7 (CH_2 , 18-Krone-6), 39.3 (CH_3 ,

NMe₂), 2.3 (CH₃, SiMe₂), 2.1 (CH₃, SiMe₂) ppm. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K) Nebenprodukt: δ = 4.93 ("d", 1 H, *J* = 2.01 Hz, H3), 4.58 ("d", 1 H, *J* = 2.26 Hz, H1), 4.09 ("d", 1 H, *J* = 2.25 Hz, H5), 3.02 (s, 18-Krone-6), 2.35 (s, 6 H, NMe₂), 0.63 (s, 3 H, SiMe₂), 0.62 (s, 3 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 149.4 (C, C-phenyl), 148.7 (C, C2), 147.9 (C, C4), 91.4 (CH, C3), 82.8 (CH, C5), 79.8 (CH, C1), 69.7 (CH₂, 18-Krone-C6), 37.7 (CH₃, NMe₂), 6.0 (CH₃, SiMe₂), 4.8 (CH₃, SiMe₂) ppm.

8a-18K6^[21]

Ausbeute: 64% (113.0 mg, 0.19 mmol). **Elementaranalyse** (%)

ber. für C₃₁H₅₈O₆K (607.99): C, 61.24; H, 9.62. Gef.: C, 61.30;

H, 9.85. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 5.17–5.10 ("s",

1 H, H5), 3.95–3.93 ("s", 1 H, H3), 3.79–3.76 ("s", 1 H, H1),

3.30 (dq, 4 H, *J* = 6.91 Hz, *J* = 3.35 Hz, NEt₂), 3.19 (s, 24 H, 18-Krone-6), 3.02–2.82 (m, 2 H, H6), 2.51–2.44 (m, 1 H, H8b),

2.35 (s, 3 H, H13), 2.32–2.26 ("t", 1 H, *J* = 5.68 Hz, H9), 1.66 (d, 1 H, *J* = 7.58 Hz, H8a),

1.56 (s, 3 H, H12), 1.43 (s, 3 H, H11), 1.31 (t, 6 H, *J* = 6.90 Hz, NEt₂), 0.65 (s, 3 H, SiMe₂),

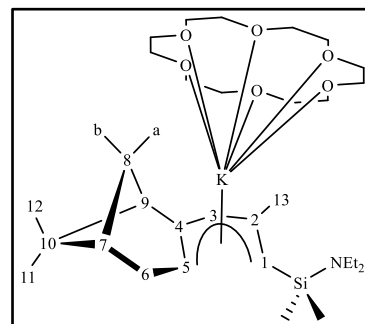
0.46 (s, 3 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 152.2 (C, C4), 149.5

(C, C2), 92.0 (CH, C3), 90.0 (CH, C5), 72.8 (CH, C1), 69.9 (CH₂, 18-Krone-6), 53.9 (CH,

C9), 42.7 (CH, C7), 40.9 (CH₂, NEt₂), 39.7 (C, C10), 33.7 (CH₂, C6), 31.5 (CH₂, C8), 28.8

(CH₃, C13), 27.8 (CH₃, C12), 21.6 (CH₃, C11), 16.8 (CH₃, NEt₂), 4.2 (CH₃, SiMe₂), 3.5 (CH₃,

SiMe₂) ppm.



9.4.3.2 Offene Erdalkalimetall-Metalocene

Offenes Calciocen 3a-Ca

CaI₂ (206 mg, 0.70 mmol) wird in 50 mL THF suspendiert vorgelegt und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Suspension werden zwei Äquivalente des Kaliumsalzes **3a** (300 mg, 1.40 mmol), gelöst in 10 mL THF, hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die orange-rote Lösung vom Kaliumiodid mittels Filtration separiert und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird mit 2 mL Hexan extrahiert und die Lösung bei –30 °C aufbewahrt. Der dabei zurückbleibende Feststoff wird erneut in THF gelöst und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand erneut mit 2 mL Hexan extrahiert und das Produkt als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 32% (103 mg, 0.22 mmol). **Elementaranalyse**

(%) ber. für $C_{30}H_{46}CaO$ (462.78): C, 77.86; H, 10.02. Gef.: C,

77.20; H, 10.39. **1H -NMR** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 4.29

(brs, 2 H, H5), 4.12 (brs, 2 H, H3), 3.77 (brs, 2 H, H1-*exo*),

3.48 (brs, 2 H, H1-*endo*), 3.41–3.34 (m, 4 H, thf(2,5)), 2.62–

2.53 (m, 4, H, H6b, H8b), 2.49–2.40 (m, 2 H, H6a), 2.23 (“d”,

4 H, J = 5.27 Hz, H7, H9), 2.13 (s, 6 H, H13), 1.59 (d, 2 H, J = 9.03 Hz, H8a), 1.36 (s, 6 H,

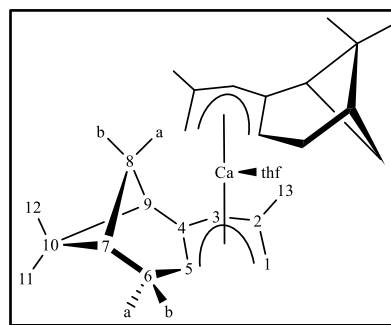
H12), 1.22–1.18 (m, 4 H, thf(3,4)), 1.17 (s, 6 H, H11) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (101 MHz, C_6D_6 ,

298 K): δ = 154.0 (C, C4), 149.6 (C, C2), 89.2 (CH, C5), 89.1 (CH, C3), 77.1 (CH₂, C1), 69.1

(CH₂, thf(2,5)), 52.8 (CH, C9), 41.6 (CH, C7), 38.8 (C, C10), 33.4 (CH₂, C8), 32.4 (CH₂, C6),

28.8 (CH₃, C13), 26.8 (CH₃, C12), 25.2 (CH₂, thf(3,4)), 21.6 (CH₃, C11) ppm. **EI-MS**

(70 eV): nicht möglich.



Offenes Strontiocen 3a-Sr

Zu einer Suspension aus SrI_2 (239 mg, 0.70 mmol) in 10 mL THF werden zwei Äquivalente des Kaliumsalzes **3a** (300 mg, 1.40 mmol), gelöst in 10 mL THF, hinzugegeben. Die rot-braune Suspension wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 3 mL Hexan extrahiert. Die orangefarbene Lösung wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Das Produkt wird als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten. Auf analoge Weise ist das offene Strontiocen **3c-Sr** hergestellt worden. Da sich die Ausbeute auf wenige Milligramm belief, ist jedoch dessen Charakterisierung ausschließlich durch Röntgenstrukturanalyse erfolgt.

Ausbeute: 33% (134 mg, 0.13 mmol). **Elementaranalyse**

(%) ber. für $C_{34}H_{54}SrO_2$ (582.42): C, 70.12; H, 9.35. Gef.: C,

69.26; H, 9.58. **1H -NMR** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 4.52

(brs, 2 H, H5), 3.98–3.83 (m, 4 H, H1-*exo*, H3), 3.78 (brs, 2

H, H1-*endo*), 3.52–3.45 (m, 8 H, thf(2,5)), 2.88–2.64 (m, 4 H,

H6), 2.53–2.43 (m, 2 H, H8b), 2.28–2.21 (m, 2 H, H7), 2.17–

2.09 (m, 2 H, H9), 2.02 (s, 6 H, H13), 1.52 (br d, 2 H, J = 8.53 Hz, H8a), 1.38 (br s, 6 H,

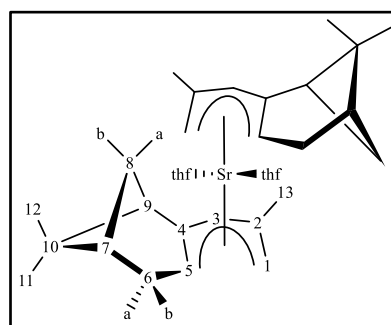
H12), 1.37–1.31 (m, 8 H, thf(3,4)), 1.22 (br s, 6 H, H11) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (101 MHz,

C_6D_6 , 298 K): δ = 152.8 (C, C4), 147.2 (C, C2), 89.2 (CH, C5), 86.6 (CH, C3), 78.9 (CH₂,

C1), 68.6 (CH₂, thf(2,5)), 52.9 (CH, C9), 41.8 (CH, C7), 39.3 (C, C10), 32.3 (CH₂, C8), 32.2

(CH₂, C6), 28.6 (CH₃, C13), 26.9 (CH₃, C12), 25.5 (CH₂, thf(3,4)), 21.6 (CH₃, C11) ppm. **EI-**

MS (70 eV): nicht möglich.



Polymerisation von *rac*-Lactid

In einer Glovebox werden jeweils das *rac*-Lactid (0.360 g, 2.5 mmol) und die offenen Erdalkalimetall-Metallocene **3a-Ca** und **3a-Sr** (0.025 mmol in 1.0 mL Toluene oder THF) unter ständigem Rühren in 4 mL Toluol oder THF vorgelegt. Die Polymerisationsansätze werden für 12 h bei 50 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von kaltem, salzsauerem Methanol (20 mL, 10% HCl) gequentscht. Das ausfallende Polylactid wird isoliert, mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen und über Nacht bei 50 °C am Ölpumpenvakuum getrocknet.

9.4.3.3 Offene Seltenerdmetall-Metallocene

Die Seltenerdchloride (LaCl₃, CeCl₃(thf)₃, PrCl₃, ErCl₃: 0.47 mmol, NdCl₃: 0.78 mmol, YCl₃: 0.62 mmol) werden in 50 mL THF suspendiert vorgelegt und unter Rückfluss in das entsprechende THF-Addukt überführt. Zu diesen Lösungen werden drei Äquivalente des Kaliumsalzes K-PdI-Me sowie K-PdI-H, gelöst in 10 mL THF, hinzugegeben. Die Suspensionen werden für 1 h unter Rückfluss gerührt. Alternativ können die Suspensionen auch für 12 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Anschließend wird das Kaliumchlorid durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum abgezogen. Die Rückstände werden mit 2 mL Hexan extrahiert und die resultierenden Lösungen bei Raumtemperatur gelagert. Bereits nach 1 h entstehen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Bei den Seltenerdkomplexen **3a-Y**, **3c-Y**, **3a-Er** und **3-Lu** ist die Löslichkeit jedoch so gut, dass sich erst nach zwei Monaten mit wenigen Tropfen an Hexan Einkristalle bilden. Diese Verbindungen lassen sich nur sehr schwer und mit sehr geringen Ausbeuten reproduzieren, sodass die Charakterisierung ausschließlich durch Röntgenstrukturanalyse erfolgte. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit aller Verbindungen gegenüber O₂/H₂O ist die analytische Auswertung zudem nur bedingt realisierbar. In den Massenspektren wird stets nur der freie Ligand bei m/z 176 amu detektiert.

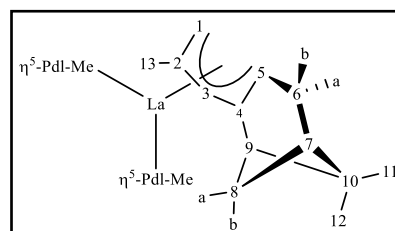
Offenes Lanthanocen **3a-La**

Ausbeute: 72% (219 mg, 0.33 mmol). **Schmelzpunkt:**

Zersetzung ab 200 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für

C₃₉H₅₇La (664.79): C, 70.46; H, 8.64. Gef.: C, 69.24; H,

9.11. **¹H-NMR** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 4.35 (d, 1 H, J = 2.27 Hz, H3), 4.16 (brs, 1 H, H5), 4.04 (d, 1 H, J = 2.04 Hz, H1-*exo*), 2.72–2.62 (m, 1 H, H6b), 2.65 (s, 1 H, H1-*endo*), 2.44–2.36 (m, 1 H,

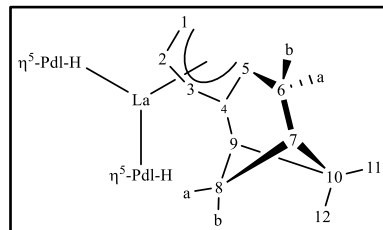


2.44–2.36 (m, 1 H, H6a), 2.32 (s, 1 H, H1-*endo*), 2.28 (s, 1 H, H1-*exo*), 2.24 (s, 1 H, H1-*endo*), 2.20 (s, 1 H, H1-*exo*), 2.16 (s, 1 H, H1-*endo*), 2.12 (s, 1 H, H1-*exo*), 2.08 (s, 1 H, H1-*endo*), 2.04 (s, 1 H, H1-*exo*), 2.00 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.96 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.92 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.88 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.84 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.80 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.76 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.72 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.68 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.64 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.60 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.56 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.52 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.48 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.44 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.40 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.36 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.32 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.28 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.24 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.20 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.16 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.12 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.08 (s, 1 H, H1-*exo*), 1.04 (s, 1 H, H1-*endo*), 1.00 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.96 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.92 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.88 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.84 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.80 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.76 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.72 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.68 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.64 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.60 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.56 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.52 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.48 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.44 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.40 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.36 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.32 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.28 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.24 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.20 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.16 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.12 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.08 (s, 1 H, H1-*endo*), 0.04 (s, 1 H, H1-*exo*), 0.00 (s, 1 H, H1-*endo*).

H6a), 2.33 (dt, 1 H, $J = 8.72$ Hz, $J = 5.75$ Hz, H8b), 2.25 (dt, 1 H, $J = 8.33$ Hz, $J = 1.01$ Hz, H9), 2.07 – 2.01 (“sept.”, 1 H, H7), 1.89 (s, 3 H, H13), 1.25 (s, 3 H, H12), 1.08 (d, 1 H, $J = 8.84$ Hz, H8a), 1.05 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 151.8$ (C, C4), 145.9 (C, C2), 97.0 (CH, C5), 92.2 (CH, C3), 79.9 (CH_2 , C1), 52.0 (CH, C9), 40.8 (CH, C7), 39.2 (C, C10), 31.8 (CH_2 , C6), 31.4 (CH_2 , C8), 29.4 (CH_3 , C13), 26.5 (CH_3 , C12), 21.5 (CH_3 , C11) ppm. EI-MS (70 eV): Molekülpeak bei m/z 664 amu mit folgendem Isotopenmuster: 664(100), 665(38), 666(2), 667(0). Zudem ist ein Fragmentpeak bei m/z 489 amu zu beobachten. Hierbei handelt es sich um $\text{La}(\text{Pdl-Me})_2^+$ -Fragment. Berechnet (in %): für $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{La}$, 664(100), 665(45), 666(10), 667(1).

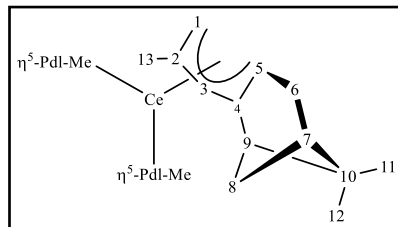
Offenes Lanthanocen 3c-La

Ausbeute: 32% (99.6 mg, 0.16 mmol). **Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 170 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{La}$ (622.71): C, 69.44; H, 8.26. Gef.: C, 68.54; H, 8.30. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 5.80$ (ddd, 1 H, $J = 16.93$ Hz, $J = 11.12$ Hz, $J = 9.35$ Hz, H2), 4.28 (d, 1 H, $J = 9.09$ Hz, H3), 4.17 (d, 1 H, $J = 11.25$ Hz, H1-*exo*), 4.04 (brs, 1 H, H5), 2.95 (d, 1 H, $J = 16.84$ Hz, H1-*endo*), 2.56 (dt, 1 H, $J = 17.18$ Hz, $J = 2.53$ Hz, H6), 2.37 (dt, 1 H, $J = 17.31$ Hz, $J = 3.35$ Hz, H6), 2.30 (dt, 1 H, $J = 8.84$ Hz, $J = 5.68$ Hz, H8b), 2.16 (t, 1 H, $J = 5.31$ Hz, H9), 2.05–1.98 (m, 1 H, H7), 1.22 (s, 3 H, H12), 1.04 (s, 3 H, H11), 0.97 (d, 1 H, $J = 8.84$ Hz, H8a) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 151.9$ (C, C4), 135.1 (CH, C2), 99.5 (CH, C5), 90.6 (CH, C3), 78.7 (CH_2 , C1), 51.1 (CH, C9), 40.7 (CH, C7), 39.2 (C, C10), 31.7 (CH_2 , C8), 31.6 (CH_2 , C6), 26.4 (CH_3 , C12), 21.4 (CH_3 , C11) ppm.



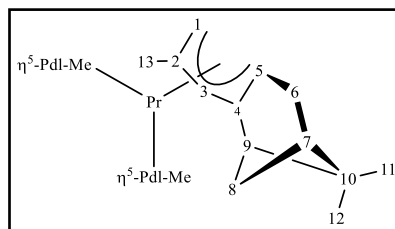
Offenes Cerocen 3a-Ce

Ausbeute: 46% (142 mg, 0.213 mmol). **Schmelzpunkt:** 209.1 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{Ce}$ (666.00): C, 70.33; H, 8.63. Gef.: C, 67.52; H, 8.34. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 24.9$ (1 H), 16.4 (1 H), 6.6 (1 H), 4.2 (1 H), 3.7 (3 H), 3.5 (1 H), 2.1 (3 H), 1.3 (1 H), 0.3 (3 H), -0.6 (1 H), -6.1 (1 H), -20.2 (1 H), -25.4 (1 H) ppm.



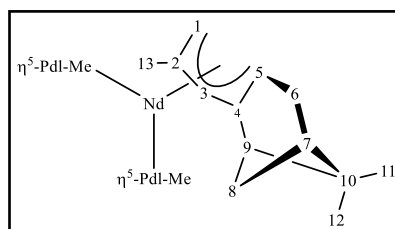
Offenes Praseodymocen 3a-Pr

Ausbeute: 32% (76.0 mg, 0.15 mmol). **Schmelzpunkt:** 185.8 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{39}H_{57}Pr$ (666.79): C, 70.25; H, 8.62. Gef.: C, 67.62; H, 8.62. **1H -NMR** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 55.1 (1 H), 32.5 (1 H), 16.1 (1 H), 9.8 (1 H), 8.0 (3 H), 6.1 (1 H), 2.5 (3 H), 0.7 (1 H), -0.8 (3 H), -4.9 (1 H), -18.5 (1 H), -57.5 (1 H), -64.9 (1 H) ppm.



Offenes Neodymocen 3a-Nd

Ausbeute: 42% (221.6 mg, 0.33 mmol). **Schmelzpunkt:** 172 °C. **Elementaranalyse** (%) für $C_{39}H_{57}Nd$ (670.13): $C_{39}H_{57}Nd$: C, 69.90; H, 8.57. Gef.: C, 69.65; H, 8.61. **1H -NMR** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 25.5 (1 H), 18.3 (1 H), 12.9 (1 H), 5.5 (3 H), 3.6 (1 H), 2.7 (3 H), 0.1 (4 H), -2.5 (2 H), -10.4 (1 H), -37.6 (1 H), -44.6 (1 H) ppm.

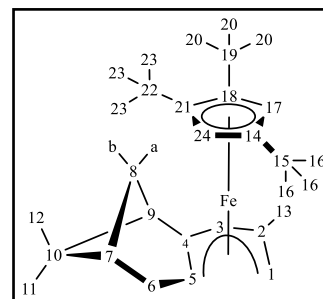


9.4.3.4 Halboffene Metallocene

Halboffenes Ferrocen 3a-Fe^[20]

Zur Herstellung des halboffenen Ferrocens (R = Me) werden 64 mg (0.077 mmol) von $[Cp^*FeI]_2$ in 5 mL THF gelöst und mit 33 mg (0.154 mmol) des Kaliumsalzes versetzt. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung und ein farbloser Niederschlag. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit 3 mL Pentan extrahiert. Es entsteht ein rot-brauner, kristalliner Feststoff. Auf analoge Weise ist das halboffene Ferrocen 3b-Fe' hergestellt worden. Da sich die Ausbeute jedoch nur auf wenige Milligramm belief, erfolgte die Charakterisierung ausschließlich durch Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 71 % (51 mg, 0.109 mmol). **Schmelzpunkt:** 174.2-175.0 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{30}H_{48}Fe$: C, 77.23; H, 10.80. Gef.: C, 77.16; H, 10.00. **1H -NMR** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.44 (s, 1 H, H3), 3.91 (d, 1 H, J = 2.20 Hz, H17 oder H24), 3.05 (dd, 1 H, J = 3.60 Hz, J = 1.40 Hz, H1-*exo*), 2.54–2.42 (m, 3 H, H6, H8b, H9), 2.27 (d, 1 H, J = 2.08 Hz, H17 oder H24),



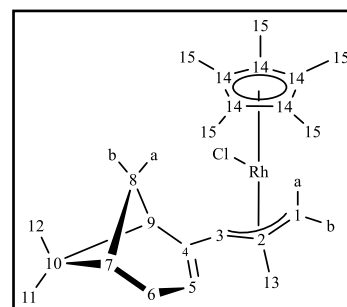
2.04 (s, 3 H, H13), 1.99–1.89 (m, 2 H, H6, H7), 1.85 (s, 1 H, H8a), 1.83 (s, 9 H, H20 oder

1.25 (s, 3 H, H12), 1.02 (s, 3 H, H11), -0.70 (d, 1 H, $J = 2.51$ Hz, H1-endo) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 143.2$ (C, C13), 128.0 (CH, C14), 113.6 (C, C2), 90.3 (C, Cp*), 89.7 (CH, C3), 85.6 (C, C4), 50.8 (CH, C9), 43.7 (CH_2 , C1), 42.6 (CH, C5), 41.61/41.59 (CH, C7), 38.1 (CH_2 , C8), 39.5 (C, C10), 28.9 (CH_2 , C6), 27.8 (CH_3 , C12), 22.0 (CH_3 , C11), 10.5 (CH_3 , Cp*) ppm. (Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Resonanzen für C15 und C16 lassen sich nicht eindeutig den jeweiligen Verbindungen zuordnen. Sie liegen bei 128.2/127.9 ppm für C16, sowie bei 126.6/126.4 ppm für C15.) EI-MS (70 eV): Das EI-Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak bei m/z 474 amu mit folgendem Isotopenmuster: 466(3), 467(7), 468(19), 469(16), 470(24), 471(57), 472(62), 473(85), 474(100), 475(39), 476(49), 477(14), 478(2). Berechnet (in %): für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{Ru}$, 466(15), 467(5), 468(6), 469(35), 470(44), 471(58), 472(100), 473(29), 474(54), 475(16), 476(2); für $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Ru}$, 467(15), 468(5), 469(6), 470(35), 471(44), 472(58), 473(100), 474(29), 475(54), 476(16), 477(2); für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Ru}$, 468(15), 469(5), 470(6), 471(35), 472(44), 473(58), 474(100), 475(29), 476(54), 477(16), 478(2).

Halboffenes Rhodiocen 3a-Rh*

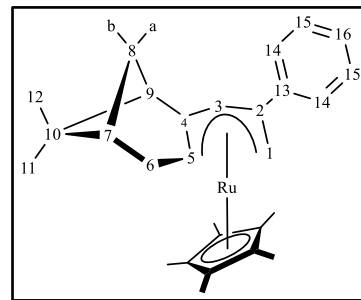
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RhCl}_2]_2$ (100 mg, 0.162 mmol) wird in 20 mL THF gelöst vorgelegt. Zur rot-organgefarbenen Lösung werden 69.4 mg (0.324 mmol) K-Pdl-Me, gelöst in 10 mL, hinzugegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 2 mL Pentan extrahiert. Die grün-braune Lösung wird bei -30°C aufbewahrt und dabei entstehen rote, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

Ausbeute: 96% (70 mg, 0.156 mmol). Es liegt ein 5 : 1-Gemisch zweier Verbindungen vor. Aufgrund der zu geringen Konzentration des Nebenproduktes kann hierfür keine Struktur bestimmt werden. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) Hauptprodukt: $\delta = 5.56\text{--}5.52$ (m, 1 H, H5), 4.30 (brs, 1 H, H3), 3.25 (brs, 1 H, H1a), 3.06 (brs, 1 H, H1b), 2.55 (dt, 1 H,



$J = 5.68$ Hz, $J = 1.51$ Hz, H9), 2.44 (dt, 1 H, $J = 8.59$ Hz, $J = 5.68$ Hz, H8b), 2.29–2.22 (m, 2 H, H6), 2.09–2.03 (m, 1 H, H7), 1.53 (“d”, 3 H, $J_{\text{HRh}} = 1.26$ Hz, H13), 1.38 (s, 15 H, H15), 1.29 (d, 1 H, $J = 8.59$ Hz, H8a), 1.22 (s, 3 H, H12), 0.954 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K) Hauptprodukt: $\delta = 146.6$ (C, C4), 118.7 (CH, C5), 102.3 (C, d, $J_{\text{CRh}} = 5.62$ Hz, C2), 97.3 (C, d, $J_{\text{CRh}} = 6.42$ Hz, C14), 76.9 (CH, d, $J_{\text{CRh}} = 6.83$ Hz, C3), 58.9 (CH_2 , d, $J_{\text{CRh}} = 11.24$ Hz, C1), 48.5 (CH, C9), 40.9 (CH, C7), 38.2 (C, C10), 33.1 (CH_2 , C6), 31.7 (CH_2 , C8), 26.2 (CH_3 , C12), 20.9 ($2\times\text{CH}_3$, C11 und C13), 9.3 (CH_3 , C15) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K) Nebenprodukt: δ = 5.63–5.60 (m, 1 H, H5), 4.57 (br s, 1 H, H3), 3.37 (br s, 1 H, H1a), 2.89 (br s, 1 H, H1b), 2.35 (t, 1 H, J = 5.68 Hz, H9), 2.37–2.33 (m, H8b), 2.21–2.14 (m, 2 H, H6), 2.03–1.98 (m, 1 H, H7), 1.49 (“d”, 3 H, J = 1.28 Hz, H13), 1.42 (s, 15 H, H15), 1.32 (“d”, 1 H, J = 8.34 Hz, H8a), 1.27 (s, 3 H, H12), 0.949 (s, 3 H, H11) *ppm*.



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K) Nebenprodukt: δ = 122.9 (CH, C5), 102.0* (C, C2), 97.5 (C, d, J_{CRh} = 5.63 Hz, C14), 81.3* (CH, d, J_{CRh} = 6.83 Hz, C3), 58.7* (CH₂, d, J_{CRh} = 12.04 Hz, C1), 46.8 (CH, C9), 40.8 (CH, C7), 38.2 (C, C10), 32.6 (CH₂, C6), 32.5 (CH₂, C8), 26.6 (CH₃, C12), 21.7 (CH₃, C11), 19.9 (CH₃, C13), 9.6 (CH₃, C15) *ppm*.

(*sichtbar im HSQC; C4) nicht sichtbar)

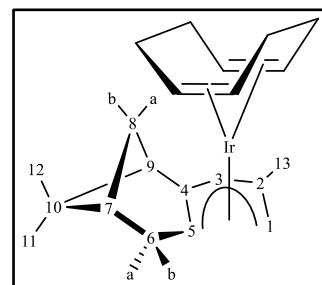
9.4.3.5 Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe

Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe 3a-Ir^[20]

Zu einer Lösung aus $[(\text{COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ (85.0 mg, 0.13 mmol) in 15 mL THF werden 54 mg K-PdI-Me (0.26 mmol), gelöst in 5 mL THF, hinzugegeben. Die dunkelbraune Suspension wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der braune Rückstand mit 3 mL Pentan extrahiert. Bei -30°C entstehen orangefarbene, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

Ausbeute: 57% (71.3 mg, 0.15 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Ir}$ (475.70): C, 53.02; H, 6.57. Gef.: C, 52.87; H, 6.55.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.42–5.39 (m, 1 H, H3), 4.24 (br s, 2 H, COD), 3.76–3.16 (br m, 6 H, COD), 3.62 (t, 1 H, J = 1.64 Hz, H1-*exo*), 2.67–2.60 (m, 1 H, H8b), 2.37 (t, 1 H, J = 5.90 Hz, H9), 2.02 (br s, 2 H, COD), 1.98–1.91 (m, 2 H, H7,



H8a), 1.86–1.83 (m, 1 H, H1-*endo*), 1.82–1.75 (“ddd”, 1 H, H6b), 1.73–1.66 (m, 2 H, H6a, H5), 1.52 (br s, 2 H, COD), 1.32 (s, 3 H, H13), 1.31 (s, 3 H, H12), 0.98 (s, 3 H, H11) *ppm*.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 122.9 (C, C4), 99.3 (C, C2), 96.4 (CH, C3), 51.7 (CH₂, C1), 50.9 (CH, C9), 48.5 (CH, C5), 43.2 (CH, C7), 39.2 (C, C10), 38.1 (CH₂, C8), 26.3 (CH₃, C12), 25.1 (CH₂, C6), 22.8 (CH₃, C13), 22.1 (CH₃, C11) *ppm*. **EI-MS** (70 eV): Das EI-Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak bei m/z 476 amu mit folgendem Isotopenmuster: 472(29), 473(19), 474(78), 475(25), 476(100), 477(22), 478(3). Berechnet (in %): für $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Ir}$, 474(60), 475(14), 476(100), 477(23), 478(3); für $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Ir}$, 472(60), 473(14),

474(100), 475(23), 476(3).

Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe 3b-Ir

Zu einer Lösung aus $[(\text{COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ (243.0 mg, 0.36 mmol) in 25 mL THF werden 200 mg K-Pdl-Ph (0.72 mmol), gelöst in 5 mL THF, hinzugegeben. Die dunkelbraune Suspension wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der braune Rückstand mit 3 mL Pentan extrahiert. Bei -30°C entstehen braune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, Einkristalle. Um den braunen, öligen Rückstand vollständig zu entfernen, wird die Verbindung zweimal umkristallisiert.

Ausbeute: 34% (131.6 mg, 0.24 mmol). **Elementaranalyse** (%)

ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Ir}$ (537.77): C, 58.07; H, 6.19. Gef.: C, 57.62; H,

6.17. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.42–5.39 (m, 1 H,

H3), 4.24 (br s, 2 H, COD), 3.76–3.16 (br m, 6 H, COD), 3.62 (t, 1

H, J = 1.64 Hz, H1-*exo*), 2.67–2.60 (m, 1 H, H8b), 2.37 (t, 1 H,

J = 5.90 Hz, H9), 2.02 (br s, 2 H, COD), 1.98–1.91 (m, 2 H, H7,

H8a), 1.86–1.83 (m, 1 H, H1-*endo*), 1.82–1.75 (“ddd”, 1 H, H6b), 1.73–1.66 (m, 2 H, H6a,

H5), 1.52 (br s, 2 H, COD), 1.32 (s, 3 H, H13), 1.31 (s, 3 H, H12), 0.98 (s, 3 H, H11) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 122.9 (C, C4), 99.3 (C, C2), 96.4 (CH, C3), 51.7

(CH₂, C1), 50.9 (CH, C9), 48.5 (CH, C5), 43.2 (CH, C7), 39.2 (C, C10), 38.1 (CH₂, C8), 26.3

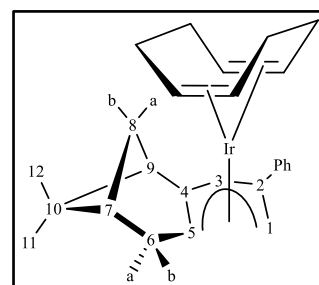
(CH₃, C12), 25.1 (CH₃, C6), 22.8 (CH₃, C13), 22.1 (CH₃, C11) ppm. **EI-MS** (70 eV): Das EI-

Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak bei m/z 538 amu mit folgendem Isotopenmuster:

472(29), 473(19), 474(78), 475(25), 476(100), 477(22), 478(3). Berechnet (in %): für

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Ir}$, 536(58), 537(17), 538(100), 539(29), 540(4); für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Ir}$, 535(58), 536(17),

537(100), 538(29), 539(4), für $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{Ir}$, 534(58), 535(17), 536(100), 537(29), 538(4).



Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe 3a-Rh

$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]$ (230 mg, 0.466 mmol) wird in 50 mL THF vorgelegt und mit 200 mg (0.933 mmol) K-Pdl-Me, gelöst in 5 mL THF, versehen. Die hierbei entstehende orange-braune Suspension wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 1 mL Pentan extrahiert. Bei -30°C entstehen braune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, Einkristalle.

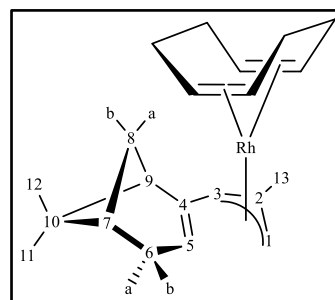
Ausbeute: 48% (86.4 mg, 0.22 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Rh}$ (386.38): C,

65.28; H, 8.09. Gef.: C, 65.28; H, 8.09. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 4.20 („s“, 1

H, H3), 3.80–3.75 (m, 1 H, H5), 3.29 („s“, 1 H, H1-*exo*), 2.46–2.39 (m, 1 H, H8b), 2.29 („s“,

1 H, H1-*endo*), 2.22 („dt“, 1 H, $J = 17.44$ Hz, $J = 2.57$ Hz, H6b), 2.06–1.93 (m, 2 H, H6a, H7), 1.90 (dt, 1H, $J = 5.65$ Hz, $J = 1.25$ Hz, H9), 1.75 (d, 3 H, $J = 1.75$ Hz, H13), 1.61 (d, 1 H, $J = 8.53$ Hz, H8a), 1.25 (s, 3 H, H12), 0.97 (s, 3 H, H11) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 133.1$ (C, C4), 115.0 (C, d, $J_{\text{CRh}} = 4.70$ Hz, C2), 96.7 (CH, C5), 82.3 (CH, d,



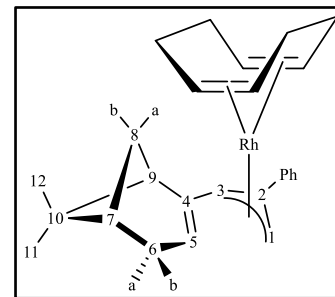
$J_{\text{CRh}} = 5.52$ Hz, C3), 65.1 (CH_2 , d, $J_{\text{CRh}} = 6.67$ Hz, C1), 49.8 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 37.8 (C, C10), 34.7 (CH_2 , C8), 31.2 (CH_2 , C6), 26.6 (CH_3 , C12), 26.4 (CH_3 , C13), 21.6 (CH_3 , C11) ppm. (Aufgrund stark verbreiteter Resonanzen des COD-Liganden ist eine Zuordnung nicht möglich). **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 386 amu mit folgendem Isotopenmuster: 384(26), 385(7), 386(100), 387(20), 388(2). Berechnet (in %): für $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Rh}$, 386(100), 387(24), 388(3); für $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Rh}$, 384(100), 385(24), 386(3).

Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe 3b-Rh

$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (172.5 mg, 0.35 mmol) wird in 50 mL THF vorgelegt. Hierzu werden 193.4 mg K-PdI-Ph (0.70 mmol), gelöst in 10 mL THF, hinzugegeben. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird für 4 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Es entstehen bei -30°C braune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

Ausbeute: 39% (61.2 mg, 0.137 mmol). **Elementaranalyse** (%)

ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Rh}$ (448.46): C, 69.64; H, 7.42. Gef.: C, 69.32; H, 7.45. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 4.72$ („s“, 1 H, H3), 4.44 („s“, 1 H, H5), 3.42 („s“, 1 H, H1-*exo*), 2.43–2.37 (m, 1 H, H8b), 2.32 („s“, 1 H, H1-*endo*), 2.37–2.29 (m, 1 H, H6b), 2.12–2.03 (m, 1 H, H6a), 2.01–1.93 (m, 1 H, H7), 1.89 („t“, 1H,



$J = 5.64$ Hz, H9), 1.49 (d, 1 H, $J = 8.53$ Hz, H8a), 1.24 (s, 3 H, H12), 0.96 (s, 3 H, H11) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 144.8$ (C, C4), 134.4 (C, C2), 108.6 (CH, C5), 80.5 (CH, d, $J_{\text{CRh}} = 5.52$ Hz, C3), 57.4 (CH_2 , d, $J_{\text{CRh}} = 8.03$ Hz, C1), 49.9 (CH, C9), 40.6 (CH, C7), 37.5 (C, C10), 34.1 (CH_2 , C8), 32.4 (CH_2 , C6), 26.6 (CH_3 , C12), 21.4 (CH_3 , C11) ppm.

(Aufgrund stark verbreiteter Resonanzen des COD-Liganden ist eine Zuordnung nicht möglich). **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 448 amu mit folgendem Isotopenmuster: 446(10), 385(7), 447(6), 448(100), 449(25), 450(4). Berechnet (in %): für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Rh}$, 448(100), 449(30), 450(3); für $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Rh}$, 446(100), 447(30), 448(4).

9.4.3.6 Hydrierung von Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexen

Die Iridium-COD-Komplexe (**3a-Ir**: 0.11 mmol, **3b-Ir**: 0.11 mmol) werden in 10 mL Hexan gelöst. Unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur werden durch die hellgelben Lösungen H_2 (1 bar) geleitet. Nach 30 s findet ein Farbwechsel der Reaktionslösung nach orange statt. Die Wasserstoffzufuhr wird gestoppt und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Die Rückstände werden mit 0.5 mL Pentan extrahiert und die orange-farbenen Lösungen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Trotz der Aufbewahrung unter Stickstoffatmosphäre bilden sich innerhalb von 12 h Iridium-Nanopartikel. Bei der Verbindung **3b-IrH** ist die Metallbildung jedoch stärker ausgeprägt als in **3a-IrH**, sodass eine vollständige analytische Charakterisierung nicht möglich gewesen ist.

Pentadienyl-Cyclooctadien-Komplexe **3a-IrH**

Ausbeute: 46 % (24 mg, 0.05 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber. für

$C_{21}H_{33}Ir$: C, 52.80; H, 6.96. Gef.: C, 52.32; H, 6.88. **1H -NMR**

(400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 4.60–4.52 (m, 1 H, COD), 4.41–4.34

(m, 1 H, COD), 4.33–4.26 (m, 1 H, COD), 3.52 („dt“, 1 H,

J = 7.40 Hz, J = 4.02 Hz, COD), 2.62 (ddd, 1 H, J = 14.86 Hz,

J = 6.09 Hz, J = 2.57 Hz, H6a), 2.38 („dd“, 1 H, J = 15.06 Hz,

J = 3.26 Hz, H6b), 2.35–2.26 (m, 2 H, H9, COD), 2.25–2.10 (m, 4 H, H2, H5, COD), 2.04

(“d“, 1 H, J = 9.03 Hz, H3), 1.97 (dt, 1 H, J = 9.16 Hz, J = 6.02 Hz, H8b), 1.90–1.70 (m, 5 H,

H7, COD), 1.48–1.41 (m, 1 H, COD), 1.44 (d, 1 H, J = 9.03 Hz, H8a), 1.24 (s, 3 H, H12),

1.22 (s, 3 H, H11), 1.15 (d, 3 H, J = 6.53 Hz, H13), 1.05 (d, 3 H, J = 6.61 Hz, H1) ppm.

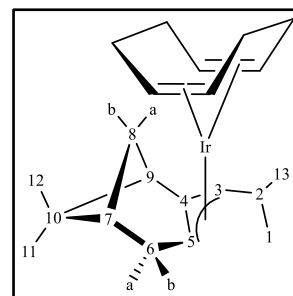
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 131.27 (C, C4), 83.9 (CH, C3), 74.2 (CH, COD,

C18), 67.6 (CH, COD, C14), 63.5 (CH, COD, C19), 63.2 (CH, C5), 61.7 (CH, COD, C5),

45.2 (CH, C9), 40.7 (CH, C7), 38.4 (C, C10), 34.4 (CH₂, COD, C16), 33.9 (CH₂, COD, C20),

31.4 (CH₂, COD, C21), 29.9 (CH₂, COD, C17), 28.6 (CH, C2), 28.3 (CH₃, C13), 27.6 (CH₂,

C6), 27.0 (CH₂, C8), 26.5 (CH₃, C12), 22.7 (CH₃, C1), 22.1 (CH₃, C11) ppm.



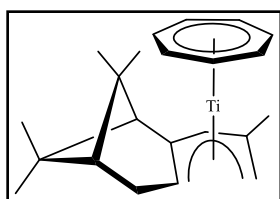
9.4.3.7 Cycoheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexe

$[(\eta^7-C_7H_7)Ti(Cl)(tmeda)]$

$TiCl_3(thf)_3$ (2.0 g, 5.40 mmol) wird in 50 mL Toluol vorgelegt und mit N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin (1.25 g, 10.79 mmol) versehen. Diese Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorsichtig zu dem Natriumamalgam (65 g Quecksilber, 0.59 g Natrium) gegeben.

Anschließend werden 2.2 g (24.3 mmol) Cycloheptatrien hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 12 h Rühren wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit 30 mL THF extrahiert. Die braune Reaktionslösung wird auf 5 mL eingengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Es entsteht ein goldfarbener Feststoff, der mit wenigen Tropfen Pentan gewaschen und in 1 mL THF gelöst wird. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ entsteht ein rot-brauner, kristalliner Feststoff. **Ausbeute:** 32% (502.3 mg, 1.73 mmol).

Halboffenes Trotircen 3a-Ti



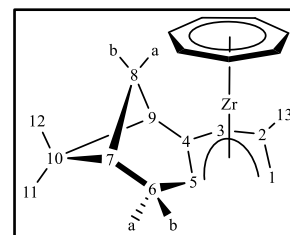
Zur Herstellung des halboffenen Trotircens wird der $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Ti}(\text{tmeda})\text{Cl}]$ -Komplex (50 mg, 0.172 mmol) in 20 mL THF vorgelegt. Zur rot-braunen Lösung werden 36.9 mg (0.172 mmol) des Kaliumsalze **3a**, gelöst in 10 mL THF, zuge tropft. Es entsteht eine rot-braune Suspension, die für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Rückstände mit 1 mL Hexan extrahiert. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man rot-braune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignet Einkristalle. **Ausbeute:** 47% (25.45 mg, 0.08 mmol).

Halboffene Trozircene^[20]

Für die Herstellung der halboffenen Trozircene wird der $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})]$ -Komplex (100 mg, 0.299 mmol) jeweils in 20 mL THF vorgelegt. Zu den resultierenden blauen Lösungen werden anschließend die Kaliumsalze **3a-c**, gelöst in 10 mL THF, zuge tropft. Es entstehen rot-braune Suspensionen, die für 1 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Rückstände jeweils mit 3 mL Hexan extrahiert. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden aus konzentrierten Hexanlösungen rot-braune, für die Röntgenstrukturanalyse geeignet Einkristalle, erhalten. Entgegen der Literaturvorschrift^[20] ist eine Sublimation der halboffenen Trozircene aber zum Erhalt von analysenreinen Verbindungen nicht notwendig.

Halboffenes Trozircen 3a-Zr

Ausbeute: 53% (56.5 mg, 0.158 mmol). **Schmelzpunkt:** 174.5–175.5 $^{\circ}\text{C}$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Zr}$ (357.65): C, 67.2; H, 7.33. Gef.: C, 67.0; H, 7.44. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.16 (s, 7 H, C_7H_7), 3.84 (m, 1 H, H3), 3.81 (s, 1 H, H1-*exo*), 2.78 (d, 1 H, J = 4.9 Hz, H5), 2.63 (dd, 1 H, J = 16.8 Hz, J = 3.4

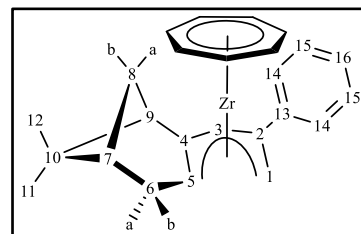


Hz, H6b), 2.33–2.26 (m, 2 H, H6a, H8b), 1.99 (“sept“, 1 H, H7), 1.91 (s, 3 H, H13), 1.87–1.82 (m, 2H, H1a-*endo*, H9), 1.35 (d, 1 H, $J = 9.3$ Hz, H8a), 1.19 (s, 3 H, H12), 0.81 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 144.4$ (C, C4), 129.9 (C, C2), 93.6 (CH, 3), 86.0 (CH, C5), 82.8 (CH, C_7H_7), 78.0 (CH_2 , C1), 51.7 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 39.2 (C, C10), 35.3 (CH_2 , C8), 32.4 (CH_2 , C6), 27.7 (CH_3 , C13), 26.2 (CH_3 , C12), 21.3 (CH_3 , C11) ppm. EI-MS (70 eV): Molekülpeak bei m/z 356 amu mit folgendem Isotopenmuster: 354 (47), 355 (22), 356 (100), 357 (43), 358 (49), 359 (11), 360 (33), 361 (6), 362 (5), 363 (0). Berechnet (in %): für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Zr}$, 354 (100), 355 (43), 356 (40), 357 (7), 358 (34), 359 (7), 360 (5), 361 (1).

Halboffenes Trozircen 3b-Zr

Ausbeute: 18% (22.6 mg, 0.054 mmol). **Schmelzpunkt:**

158 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Zr}$ (419.72): C, 71.54; H, 6.72. Gef.: C, 70.28; H, 7.05. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 7.46$ –7.40 (m, 2 H, H14), 7.17–7.15 (m, 2 H, H15), 7.10–6.96 (m, 1 H, H16), 5.09 (s, 7 H, C_7H_7), 4.42 (“d“, 1

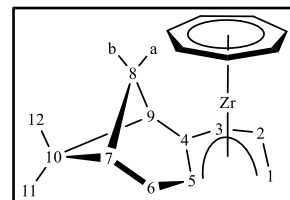


H, $J = 2.78$ Hz, H3), 4.35–4.31 (m, 1 H, H1-*exo*), 2.95 (“d“, 1 H, $J = 4.29$ Hz, H5), 2.66 (dd, 1 H, $J = 15.92$ Hz, $J = 3.03$ Hz, H6b), 2.38–2.34 (m, 2 H, H6a, H8b), 2.05–1.99 (m, 1 H, H7), 1.95 (dt, 1 H, $J = 5.73$ Hz, $J = 1.41$, H9), 1.88 (d, 1 H, $J = 1.77$ Hz, H1-*endo*), 1.42 (d, 1 H, $J = 9.09$ Hz, H8a), 1.21 (s, 3 H, H12), 0.83 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 144.5$ (C, C13), 143.7 (C, C4), 132.7 (C, C2), 128.30 (2xCH, C14), 128.25 (CH, C16), 128.0 (2xCH, C15), 93.5 (CH, C3), 86.8 (CH, C5), 83.5 (CH, C_7H_7), 74.3 (CH_2 , C1), 52.1 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 39.3 (C, C10), 35.4 (CH_2 , C8), 32.5 (CH_2 , C6), 26.1 (CH_3 , C12), 21.3 (CH_3 , C11) ppm.

Halboffenes Trozircen 3c-Zr

Ausbeute: 92 % (91.7 mg, 0.267 mmol). **Schmelzpunkt:** 135–

138 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Zr}$ (434.63): C, 66.4; H, 7.04. Gef.: C, 66.0; H, 7.06. ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 5.62$ (ddd, 1 H, $J = 16.09$ Hz, $J = 11.55$ Hz, $J = 9.28$ Hz, H2), 5.15



(s, 7 H, C_7H_7), 3.73–3.66 (m, 2 H, H1-*exo*, H3), 2.64 (dd, 1 H, $J = 16.47$ Hz, $J = 3.03$ Hz, H1-*endo*), 2.54 (“d“, 1 H, $J = 4.92$ Hz, H5), 2.35–2.22 (m, 2 H, H6), 2.11–2.04 (m, 1 H, H8b), 1.97 (“sept“, 1 H, H7), 1.83 (dt, 1 H, $J = 5.68$ Hz, $J = 1.51$ Hz, H9), 1.32 (d, 1 H, $J = 9.28$ Hz, H8a), 1.16 (s, 3 H, H12), 0.80 (s, 3 H, H11) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K):

$\delta = 145.1$ (C, C4), 113.8 (CH, C2), 91.9 (CH, C3), 86.5 (CH, C5), 82.3 (CH, C₇H₇), 76.8 (CH₂, C1), 51.1 (CH, C9), 41.1 (CH, C7), 39.3 (C, C10), 35.2 (CH₂, C8), 32.5 (CH₂, C6), 26.1 (CH₃, C12), 21.3 (CH₃, C11) ppm.

Halboffene Trozircen-Addukte^[18]

Halboffenes Trozircen-Addukt **3a-Zr-CN^tBu**

Der $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Pdl-Me})]$ -Komplex (31.4 mg, 0.088 mmol), gelöst in 1 mL Pentan und 0.5 mL THF, wird vorgelegt und 31.4 mg (0.088 mmol) ^tBuNC hinzugegeben. Es findet ein sofortiger Farbwechsel von dunkelbraun nach orange statt. Durch Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden aus diesem Lösungsmittelgemisch orangefarbene Kristalle erhalten.

Ausbeute: 90% (35.0 mg, 0.079 mmol). **Elementaranalyse** (%) ber.

für C₂₅H₃₆NZr: C, 67.97; H, 8.21; N, 3.17. Gef.: C, 66.11; H, 8.06; N,

3.50. **EI-MS** (70 eV): Nicht möglich. **IR (KBr):** 2138 cm⁻¹ (NC). **¹H-**

NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 4.80$ (s, 7 H, C₇H₇), 4.65 ("d", 1 H, *J* = 2.01 Hz, H3), 4.15–4.10 (m, 1 H, H1-*exo*), 2.91 ("dd", 1 H,

J = 16.56 Hz, *J* = 2.76 Hz, H6b), 2.56 ("d", 1 H, *J* = 4.77 Hz, H5), 2.46 ("ddd", 1 H,

J = 16.56 Hz, *J* = 4.77 Hz, *J* = 2.51 Hz, H6a), 2.28 (dt, 1 H, *J* = 8.90 Hz, *J* = 5.96 Hz, H8b),

2.13–2.05 (m, 2 H, H7, H9), 1.98 (br s, 3 H, H13), 1.80 (d, 1 H, *J* = 8.90 Hz, H8a), 1.75–1.73

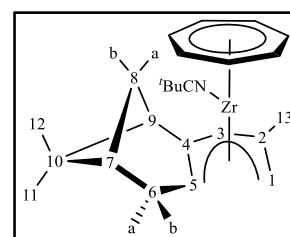
(m, 1 H, H1-*endo*), 1.31 (s, 3 H, H12), 1.08 (s, 3 H, H11), 0.74 (s, 9 H, ^tBu) ppm. **¹³C{¹H}-**

NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 151.8$ (C, C≡N), 133.8 (C, C4), 120.3 (C, C2), 92.3 (CH,

C3), 85.5 (CH, C5), 82.4 (CH, C₇H₇), 76.5 (CH₂, C1), 54.7 (C, C^tBu), 52.1 (CH, C9), 42.0

(CH, C7), 39.7 (C, C10), 34.4 (CH₂, C8), 31.9 (CH₂, C6), 29.5 (CH₃, ^tBu), 28.2 (CH₃, C13),

26.6 (CH₃, C12), 21.6 (CH₃, C11) ppm.



Halboffene Trozircen-PMe₃-Addukte

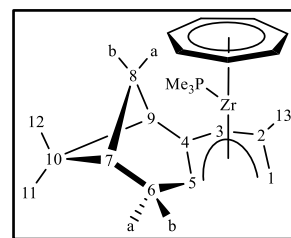
Für die Herstellung der PMe₃-Addukte $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\eta^5\text{-Pdl-R})(\text{PMe}_3)]$ werden die halboffenen Trozircene (**3a-Zr** (0.089 mmol), **3b-Zr** (0.133 mmol), **3c-Zr** (0.133 mmol)) jeweils in 1 mL Pentan und 0.5 mL THF gelöst vorgelegt. Zu diesen dunkelbraunen Lösungen wird ein Äquivalent an PMe₃ hinzugegeben. Es findet ein Farbwechsel von dunkelbraun nach orange statt. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden aus diesem Lösungsmittelgemisch orangefarbene, für die Röntgenstrukturanalyse geeignet Einkristalle erhalten.

Halboffenes Trozircen-Addukt **3a-Zr-PMe₃**

Ausbeute: 85% (32.9 mg, 0.076 mmol). **Schmelzpunkt:** 154 °C. **Elementaranalyse** (%) ber.

für $C_{23}H_{35}PZr$ (433.73): C, 63.69; H, 8.13. Gef.: C, 63.13; H, 7.51.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 4.80 (s, 7 H, C_7H_7), 4.22 ("d", 1 H, J = 2.27 Hz, H3), 4.04–4.00 (m, 1 H, H1-*exo*), 2.79 ("ddd", 1 H, J = 16.71 Hz, J = 3.08 Hz, J = 1.09 Hz, H6b), 2.58 ("d", 1 H, J = 4.73 Hz, H5), 2.37 ("ddd", 1 H, J = 16.61 Hz, J = 4.69 Hz,

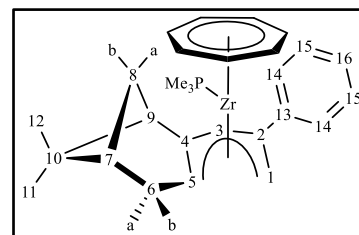


J = 2.51 Hz, H6a), 2.17 (dt, 1 H, J = 8.14 Hz, J = 5.96 Hz, H8b), 2.05 („sept“, 1 H, H7), 1.85 (dt, 1 H, J = 5.68 Hz, J = 1.51 Hz, H9), 1.79–1.80 (m, 1 H, H1-*endo*), 1.77 ("s", 3 H, H13), 1.44 (d, 1 H, J = 8.90 Hz, H8a), 1.24 (s, 3 H, H12), 0.97 (s, 3 H, H11), 0.66 (d, 9 H, J_{HP} = 3.22 Hz, PMe_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 136.0 (C, C4), 121.7 (C, C2), 90.7 (CH, C3), 86.6 (CH, C5), 81.4 (CH, C_7H_7), 78.6 (CH_2 , C1), 51.1 (CH, C9), 41.7 (CH, C7), 39.6 (C, C10), 34.6 (CH_2 , C8), 31.8 (CH_2 , C6), 27.4 (CH_3 , C13), 26.5 (CH_3 , C12), 21.5 (CH_3 , C11), 18.6 (d, J_{CP} = 6.32 Hz, PMe_3) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = -49.4 ppm.

Halboffenes Trozircen-Addukt 3b-Zr-PMe₃

Ausbeute: 63% (41.6 mg, 0.084 mmol). **Schmelzpunkt:**

161 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{28}H_{37}PZr$ (495.80): C, 67.83; H, 7.52. Gef.: C, 67.49; H, 7.43. 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 7.47–7.41 (m, 2 H, H14), 7.18–7.15 (m, 2 H, H15), 7.03–6.94 (m, 1 H, H16), 4.84 ("d", 1 H, J = 2.27 Hz,

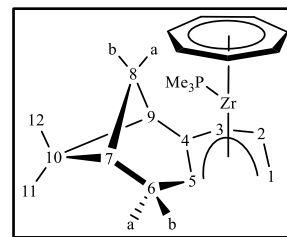


H3), 4.71 (s, 7 H, C_7H_7), 4.56 ("t", 1 H, J = 2.46 Hz, H1-*exo*), 2.86 (dd, 1 H, J = 16.57 Hz, J = 2.75 Hz, H6b), 2.51 ("d", 1 H, J = 4.73 Hz, H5), 2.48–2.38 (m, 1 H, H6a), 2.20 (dt, 1 H, J = 8.80 Hz, J = 5.92 Hz, H8b), 2.12–2.06 ("sept", 1 H, H7), 2.00 (dt, 1 H, J = 5.73 Hz, J = 1.42 Hz, H9), 1.90 (d, 1 H, J = 2.46 Hz, H1-*endo*), 1.51 (d, 1 H, J = 8.71 Hz, H8a), 1.30 (s, 3 H, H12), 1.08 (s, 3 H, H11), 0.39 (d, 9 H, J_{HP} = 3.98 Hz, PMe_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 145.3 (C, C4), 134.4 (C, C2), 128.2 (2xCH, C15), 127.3 (2xCH, C14), 126.9 (CH, C16), 124.0 (C, C13), 89.1 (CH, C3), 87.0 (CH, C5), 81.9 (CH, C_7H_7), 77.0 (CH_2 , C1), 51.4 (CH, C9), 41.9 (CH, C7), 39.9 (C, C10), 34.5 (CH_2 , C8), 31.7 (CH_2 , C6), 26.5 (CH_3 , C12), 21.6 (CH_3 , C11), 18.0 (d, J_{CP} = 8.13 Hz, PMe_3) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = -47.4 ppm.

Halboffenes Trozircen-Addukt 3c-Zr-PMe₃

Ausbeute: 92% (51.8 mg, 0.123 mmol). **Schmelzpunkt:** 150 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{22}H_{33}PZr$ (419.70): C, 62.96; H, 7.93. Gef.: C, 62.55; H, 7.80.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 4.86 (ddd, 1 H, J = 15.94 Hz, J = 11.41 Hz, J = 8.53 Hz, H2), 4.75 (s, 7 H, C_7H_7), 4.10 ("d", 1 H, J = 8.25 Hz, H3), 4.04 (dt, 1 H, J = 11.29 Hz, J = 1.38 Hz, H1-*exo*), 2.79–2.70 (m, 1 H, H6b), 2.42–2.32 (m, 2 H, H6a, H5), 2.21 (dt, 1 H, J = 8.79 Hz, J = 5.90 Hz, H8b), 2.10–2.01 (m, 2 H, H1-*endo*, H7), 1.87 ("dt", 1 H, H9), 1.48 (d, 1 H, J = 8.78 Hz, H8a), 1.25 (s, 3 H, H12), 0.97 (s, 3 H, H11), 0.58 (d, 9 H, J_{HP} = 3.84 Hz, PMe_3) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 137.2 (C, C4), 105.5 (CH, C2), 87.8 (CH, C5), 87.3 (CH, C3), 80.9 (CH, C_7H_7), 75.8 (CH_2 , C1), 50.9 (CH, C9), 41.7 (CH, C7), 39.8 (C, C10), 34.4 (CH_2 , C8), 31.8 (CH_2 , C6), 26.5 (CH_3 , C12), 21.4 (CH_3 , C11), 18.4 (d, J_{CP} = 8.30 Hz, PMe_3) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = –45.3 ppm.



Halboffene N-Donor funktionalisierte Trozircen- PMe_3 -Addukte^[21]

Zur Herstellung der halboffenen Trozircene- PMe_3 -Addukte, die auf den Aminosilylpentadieniden basieren, wird jeweils 1 Äquivalent des $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{tmeda})\text{Cl}]$ -Komplexes in 20 mL THF vorgelegt. Zu den resultierenden blauen Lösungen werden anschließend die Kalium-Aminosilylpentadienide (**7b**: 0.298 mmol; **7c**: 0.302 mmol; **8b**: 0.303 mmol, **8c**: 0.298 mmol), gelöst in 10 mL THF, zugetropft. Es entstehen rot-braune Suspensionen, die für 1 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Rückstände jeweils mit 3 mL Hexan extrahiert. Nach Zugabe von einem Äquivalent PMe_3 fällt ein rot-orangefarbener Feststoff aus, der durch die Zugabe von 0.5 mL THF gelöst wird. Bei –30 °C werden rote, für die Röntgenstrukturanalyse geeignet Einkristalle erhalten.

Halboffenes Trozircen-Addukt **7b**-Zr- PMe_3

Ausbeute: 51% (90.5 mg, 0.152 mmol). **Schmelzpunkt:**

152 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NSiPZr}$

(597.03): C, 64.38; H, 8.10; N, 2.35. Gef.: C, 64.78; H, 7.83;

N, 2.72. **^1H -NMR** (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 7.29–7.23 (m,

2 H, H14), 6.87–6.81 (m, 3 H, H15, H16), 4.84 (s, 7 H, C_7H_7),

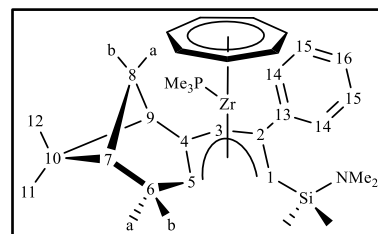
4.39 (s, 1 H, H3), 3.21 ("d", 1 H, J = 3.76 Hz, H5), 2.75–2.65 (m, 1 H, H6b), 2.30–2.21 (m, 1

H, H6a), 2.15 (s, 6 H, NMe_2), 2.06 ("dt", 1 H, J = 8.78 Hz, J = 5.90 Hz, H8b), 1.96–1.89 (m,

1 H, H7), 1.78 (s, 1 H, H1), 1.74 ("dt", 1 H, H9), 1.44 (d, 1 H, J = 8.78 Hz, H8a), 1.11 (s, 3 H,

H12), 0.88 (s, 3 H, H11), 0.33 (d, 9 H, J_{HP} = 2.51 Hz, PMe_3), 0.19 (s, 3 H, SiMe_2), 0.00 (s, 3

H, SiMe_2) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 146.3 (C, C13), 138.0 (C, C2),



135.3 (C, C4), 130.0 (2xCH, C14), 127.4 (2xCH, C15), 127.3 (CH, C16), 91.9 (CH, C3), 90.5 (CH, C5), 86.9 (CH, C1), 81.5 (CH, C₇H₇), 51.8 (CH, C9), 41.8 (CH, C7), 39.6 (C, C10), 38.2 (CH₃, NMe₂), 34.0 (CH₂, C8), 31.6 (CH₂, C6), 26.4 (CH₃, C12), 21.5 (CH₃, C11), 17.4 (d, $J_{CP} = 3.16$ Hz, PMe₃), 1.1 (CH₃, SiMe₂), 0.3 (CH₃, SiMe₂) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = -48.9$ ppm. **EI-MS** (70 eV): Das EI-Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak bei m/z 519 amu (M⁺ – PMe₃) mit folgendem Isotopenmuster: 519(100), 520(60), 521(51), 522(18), 523(36), 524(12), 525(8), 526(2). Berechnet (in %): für C₂₉H₃₉ZrNSi, 519(100), 520(60), 521(52), 522(17), 523(38), 524(14), 525(9), 526(3).

Halboffenes Trozircen-Addukt 7c-Zr-PMe₃

Ausbeute: 55% (85.2 mg, 0.164 mmol). **Schmelzpunkt:**

142 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für C₂₆H₄₄NSiPZr

(520.93): C, 59.95; H, 8.51; N, 2.69. Gef.: C, 59.72; H, 8.44;

N, 2.83. **EI-MS** (70 eV): Nicht möglich. **¹H-NMR** (400 MHz,

C₆D₆, 298 K): $\delta = 4.94$ (dd, 1 H, $J = 18.32$ Hz, $J = 8.78$ Hz,

H2), 4.76 (s, 7 H, C₇H₇), 4.29 (d, 1 H, $J = 8.78$ Hz, H3), 2.82 (br s, 1 H, H5), 2.69–2.62 (m, 1

H, H6b), 2.54 (s, 6 H, NMe₂), 2.34–2.26 (m, 1 H, H6a), 2.26–2.18 (m, 1 H, H8b), 2.07–2.00

(m, 1 H, H7), 2.04 (“d”, 1 H, $J = 18.32$ Hz, H1), 1.90 (“dt”, 1 H, H9), 1.58 (d, 1 H,

$J = 8.78$ Hz, H8a), 1.26 (s, 3 H, H12), 0.94 (s, 3 H, H11), 0.65 (d, 9 H, $J_{HP} = 2.01$ Hz, PMe₃),

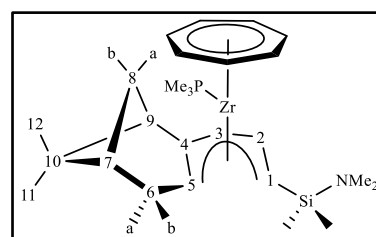
0.41 (s, 3 H, SiMe₂), 0.25 (s, 3 H, SiMe₂) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 298 K):

$\delta = 136.4$ (C, C4), 114.0 (CH, C2), 91.9 (CH, C5), 88.8 (CH, C3), 80.9 (CH, C1), 80.6 (CH,

C₇H₇), 51.0 (CH, C9), 41.8 (CH, C7), 40.0 (C, C10), 38.6 (CH₃, NMe₂), 33.2 (CH₂, C8), 31.3

(CH₂, C6), 26.4 (CH₃, C12), 21.3 (CH₃, C11), 17.6 (CH₃, d, $J_{CP} = 2.06$ Hz, PMe₃), –1.6 (CH₃,

SiMe₂), –2.4 (CH₃, SiMe₂) ppm. **³¹P{¹H}-NMR** (121 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = -48.9$ ppm.



Halboffenes Trozircen-Addukt 8b-Zr-PMe₃

Ausbeute: 48% (90.6 mg, 0.145 mmol). **Schmelzpunkt:**

180 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für C₃₄H₅₂NPSiZr

(625.08): C, 65.33; H, 8.34; N, 2.24. Gef.: C, 64.95; H, 8.41; N,

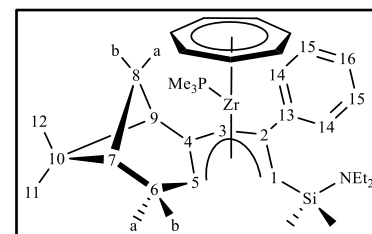
2.52. **EI-MS** (70 eV): Das EI-Massenspektrum zeigt einen

Molekülpeak bei m/z 547 amu (M⁺ – PMe₃) mit folgendem

Isotopenmuster: 547(100), 548(63), 549(51), 550(20), 551(36), 552(14), 553(5), 554(1).

Berechnet (in %): für C₃₁H₄₃ZrNSi, 547(100), 548(63), 549(54), 550(18), 551(38), 552(14),

553(9), 554(3). **¹H-NMR** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 7.44$ –7.39 (m, 2 H, H14), 7.01–6.96

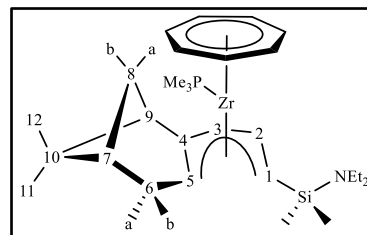


(m, 3 H, H15, H16), 5.01 (s, 7 H, C₇H₇), 4.48 (s, 1 H, H3), 3.40 (“d”, 1 H, $J = 4.26$ Hz, H5), 2.86–2.79 (m, 1 H, H6b), 2.69 (dq, 4 H, $J = 14.51$ Hz, $J = 7.15$ Hz, NEt₂), 2.44–2.36 (m, 1 H, H6a), 2.19 (“dt”, 1 H, $J = 8.78$ Hz, $J = 5.90$ Hz, H8b), 2.05(“sept“, 1 H, H7), 1.96 (s, 1 H, H1), 1.87 (“dt”, 1 H, $J = 5.65$ Hz, $J = 1.25$ Hz, H9), 1.57 (d, 1 H, $J = 9.03$ Hz, H8a), 1.23 (s, 3 H, H12), 1.01 (s, 3 H, H11), 0.90 (t, 6 H, $J = 7.03$ Hz, NEt₂), 0.47 (d, 9 H, $J_{\text{HP}} = 2.51$ Hz, PMe₃), 0.44 (s, 3 H, SiMe₂), 0.03 (s, 3 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 146.1$ (C, C13), 138.6 (C, C2), 135.9 (C, C4), 130.2 (2xCH, C14), 127.4 (2xCH, C15), 127.3 (CH, C16), 92.2 (CH, C3), 90.1 (CH, C5), 87.8 (CH, C1), 81.7 (CH, C₇H₇), 51.8 (CH, C9), 41.8 (CH, C7), 40.6 (CH₂, NEt₂), 39.6 (C, C10), 34.0 (CH₂, C8), 31.7 (CH₂, C6), 26.4 (CH₃, C12), 21.4 (CH₃, C11), 17.3 (CH₃, d, $J_{\text{CP}} = 3.16$ Hz, PMe₃), 16.1 (CH₃, NEt₂), 2.3 (CH₃, SiMe₂), 1.1 (CH₃, SiMe₂) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = -51.0$ ppm.

Halboffenes Trozircen-Addukt 8c-Zr-PMe₃

Ausbeute: 58% (95.1 mg, 0.173 mol). **Schmelzpunkt:** 118 °C.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₄₈NPSiZr (548.98): C, 61.26; H, 8.81; N, 2.55. Gef.: C, 61.10; H, 8.99; N, 2.57. **EI-MS** (70 eV): Nicht möglich. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 5.04$ (dd, 1 H, $J = 18.57$ Hz, $J = 8.78$ Hz, H2), 4.80



(s, 7 H, C₇H₇), 4.25 (d, 1 H, $J = 8.53$ Hz, H3), 2.91 („dq“, 5 H, $J = 6.99$ Hz, $J = 0.63$ Hz, NEt₂, H5), 2.69–2.61 (m, 1 H, H6), 2.33–2.25 (m, 1 H, H6), 2.25–2.20 (m, 1 H, H8b), 2.08 (d, 1 H, $J = 19.06$ Hz, H1), 2.06–2.00 („sept“, 1 H, H7), 1.90 (dt, 1 H, $J = 5.65$ Hz, $J = 1.25$ Hz, H9), 1.58 (d, 1 H, $J = 8.78$ Hz, H8a), 1.25 (s, 3 H, H12), 1.02 (t, 6 H, $J = 6.90$ Hz, NEt₂), 0.93 (s, 3 H, H11), 0.65 (d, 9 H, $J_{\text{HP}} = 2.76$ Hz, PMe₃), 0.45 (s, 3H, SiMe₂), 0.29 (s, 3 H, SiMe₂) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 137.1$ (C, C4), 114.9 (CH, C2), 91.1 (CH, C5), 88.9 (CH, C3), 83.1 (CH, C1), 80.7 (CH, C₇H₇), 51.1 (CH, C9), 41.7 (CH, C7), 40.6 (CH₂, NEt₂), 39.9 (C, C10), 33.3 (CH₂, C8), 31.4 (CH₂, C6), 26.4 (CH₃, C12), 21.2 (CH₃, 11), 17.9 (CH₃, $J_{\text{CP}} = 5.022$ Hz, PMe₃), 16.3 (CH₃, NEt₂), -0.1 (CH₃, SiMe₂), -1.1 (CH₃, SiMe₂) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = -46.8$ ppm.

9.4.3.8 Offene Übergangsmetall-Metallocene^[21]

Offene Titanocene

Zur Herstellung der offenen N-Donor funktionalisierten Titanocene wird 1 Äquivalent an

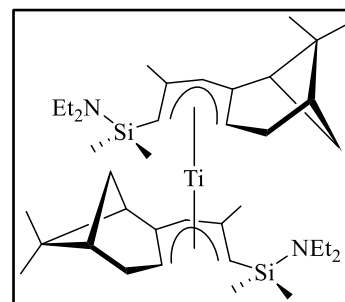
TiCl₃(thf)₃ (123.5 mg, 0.33 mmol) in 50 mL THF gelöst vorgelegt. Zu den schwach blaugefärbten Lösungen werden jeweils drei Äquivalente der Kaliumsalze **7a**, **8a** und **8c**, gelöst in 20 mL THF, hinzugegeben. Hierbei entstehen grüne Suspensionen, die für 4 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der jeweilige Rückstand mit 25 mL Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Kaliumchlorids wird die Hexanlösung auf *ca.* 1 mL eingeeengt und bei –30 °C gelagert. Bei den Verbindungen **7a-Ti** und **8c-Ti** muss eine dreifache Umkristallisation erfolgen, damit für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Da die Ausbeuten dieser beiden Verbindungen aus nur wenigen Einkristallen bestehen, sind weitere analytische Methoden zur Charakterisierungen nicht durchgeführt worden.

Offenes Titanocen **8a-Ti**

Ausbeute: 33% (70.8 mg, 0.108 mmol). **Schmelzpunkt:** 161 °C.

Elementaranalyse (%) ber. für C₃₈H₆₈N₂Si₂Ti (657.01): C, 69.47; H, 10.43; N, 4.26. Gef.: C, 69.30; H, 10.30; N, 4.21. **EI-**

MS (70 eV): Molekülpeak bei *m/z* 656 amu mit folgendem Isotopenmuster: 654(12), 655(16), 656(100), 657(58), 658(30), 659(10), 660 (2). Berechnet (in %): für C₃₈H₆₈TiN₂Si₂, 654(10),



655(15), 656(100), 657(60), 658(31), 659(11), 660 (3). **¹H-NMR** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 6.71 (s, 2 H, H3), 3.24 (t, 2 H, *J* = 5.56 Hz, H9), 2.93–2.81 (m, 4 H, H6), 2.31–2.23 (m 2 H, H8b), 2.17 (s, 6 H, H13), 2.15–2.09 (m, 2 H, H7), 2.02 (d, 2 H, *J* = 5.56 Hz, H5), 1.72 (s, 6 H, H11), 1.46 (s, 6 H, H12), 0.92 (t, 6 H, *J* = 6.95 Hz, NEt₂), –0.11 (s, 6 H, SiMe₂ b), –0.48 (s, 6 H, SiMe₂, a), –0.66 (d, 2 H, *J* = 9.35 Hz, H8a), –1.32 (s, 2 H, H1) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 133.6 (C, C4), 123.6 (C, C2), 113.2 (CH, C3), 90.9 (CH, C5), 75.6 (CH, C1), 55.6 (CH, C9), 40.7 (CH, C7), 40.6 (CH₂, NEt₂), 38.9 (C, C10), 36.5 (CH₂, C8), 32.6 (CH₂, C6), 27.0 (CH₃, C13), 26.4 (CH₃, C12), 22.7 (CH₃, C11), 15.9 (CH₃, NEt₂), 2.2 (CH₃, SiMe₂), 1.8 (CH₃, SiMe₂) ppm.

Offene Vanadocene

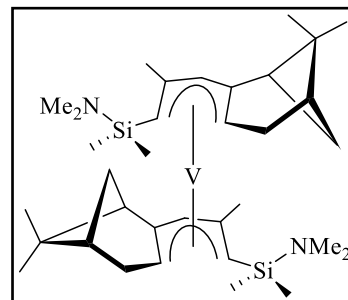
Zur Herstellung der offenen N-Donor funktionalisierten Vanadocene wird VCl₃(thf)₃ (124.4 mg, 0.33 mmol) in 50 mL THF suspendiert vorgelegt. Zu diesen roten Suspensionen werden jeweils drei Äquivalente der Kaliumsalze **7a-c** sowie **8-c**, gelöst in 20 mL THF, hinzugegeben. Hierbei entstehen dunkelgrüne Suspensionen, die für 4 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der

jeweilige Rückstand mit 3 mL Hexan extrahiert. Die Kristallisationsansätze werden bei – 30 °C gelagert. Mit Ausnahme der phenylierten Ligandensysteme **7b**, **8a** und **8b** sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden.

Offenes Vanadocen **7a-V**

Ausbeute: 23% (46.0 mg, 0.076 mmol). **Schmelzpunkt:** 207 °C.

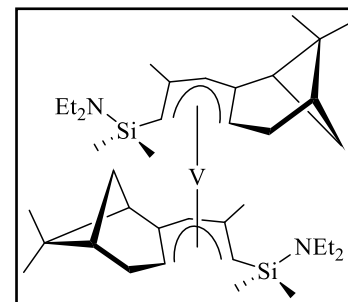
Elementaranalyse (%) ber. für $C_{34}H_{60}N_2Si_2V$ (603.98): C, 67.61; H, 10.01; N, 4.64. Gef.: C, 67.20; H, 9.91; N, 4.74. **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 603 amu mit folgendem Isotopenmuster: 603(100), 604(49), 605(18), 606(4), 607(0). Berechnet (in %): für $C_{34}H_{60}N_2Si_2V$, 603(100), 604(50), 605(19), 606(5), 607(1).



Offenes Vanadocen **7c-V**

Ausbeute: 28% (60.1 mg, 0.091 mmol). **Schmelzpunkt:** 163 °C.

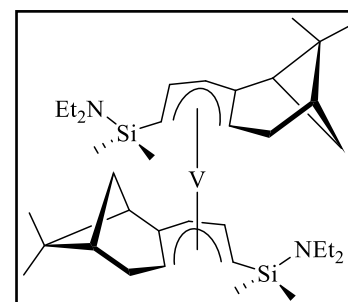
Elementaranalyse (%) ber. für $C_{38}H_{68}N_2Si_2V$ (660.09): C, 69.15; H, 10.38; N, 4.24. Gef.: C, 69.15; H, 10.57; N, 3.99. **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 659 amu mit folgendem Isotopenmuster: 659(100), 660(53), 661(20), 662(6), 663(0). Berechnet (in %): für $C_{38}H_{68}N_2Si_2V$, 659(100), 660(55), 661(21), 662(6), 663(1).



Offenes Vanadocen **8c-V**

Ausbeute: 9% (19.0 mg, 0.030 mmol). **Schmelzpunkt:** 150 °C.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{36}H_{64}N_2Si_2V$ (632.03): C, 68.41; H, 10.21; N, 4.43. Gef.: C, 67.99; H, 10.57; N, 4.59. **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 631 amu mit folgendem Isotopenmuster: 631(100), 632(50), 633(18), 634(5), 635(0). Berechnet (in %): für $C_{36}H_{64}N_2Si_2V$, 631(100), 632(52), 633(20), 634(5), 635(1).



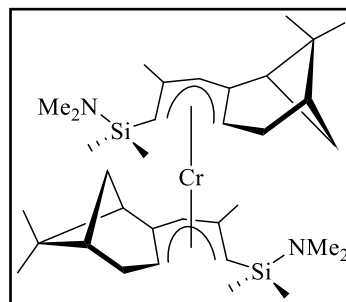
Offene Chromocene

Zur Herstellung der offenen N-Donor funktionalisierten Chromocene wird $CrCl_2$ (61.5 mg, 0.50 mmol) in 30 mL THF suspendiert vorgelegt. Zu diesen Suspensionen werden jeweils

zwei Äquivalente der entsprechenden Kaliumsalze **7a-c** und **8a-c**, gelöst in 10 mL THF, hinzugegeben. Hierbei entstehen intensiv grüngefärbte Suspensionen, die für 4 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt und der jeweilige Rückstand mit 3 mL Hexan extrahiert. Die Kristallisationsansätze werden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert und mit Ausnahme der Ligandensysteme **7b** und **8b** sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten worden.

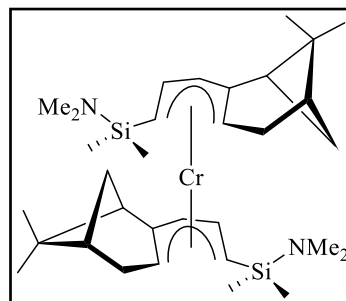
Offenes Chromocen **7a-Cr**

Ausbeute: 40% (119.0 mg, 0.197 mmol). **Schmelzpunkt:** $178\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Cr}$ (605.03): C, 67.50; H, 10.00; N, 4.63. Gef.: C, 67.87; H, 10.20; N, 4.79. **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 604 amu mit folgendem Isotopenmuster: 602(5), 603(3), 604(100), 605(60), 606(25), 607(8), 608(1). Berechnet (in %): für $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{CrN}_2\text{Si}_2$, 602(5), 603(3), 604(100), 605(61), 606(27), 607(8), 608(2).



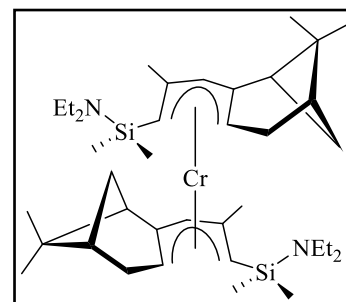
Offenes Chromocen **7c-Cr**

Ausbeute: 35% (99.5 mg, 0.172 mmol). **Schmelzpunkt:** $151\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Cr}$ (576.98): C, 66.61; H, 9.78; N, 4.86. Gef.: C, 66.42; H, 9.67; N, 4.89. **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 576 amu mit folgendem Isotopenmuster: 574(6), 575(3), 576(100), 577(57), 578(24), 579(8), 580(1). Berechnet (in %): für $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{CrN}_2\text{Si}_2$, 574(5), 575(2), 576(100), 577(59), 578(26), 579(8), 580(2).



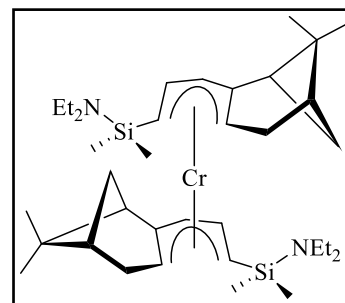
Offenes Chromocen **8a-Cr**

Ausbeute: 54% (178.0 mg, 0.270 mmol). **Schmelzpunkt:** $152\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Elementaranalyse** (%) ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Cr}$ (661.14): C, 69.03; H, 10.37; N, 4.24. Gef.: C, 68.65; H, 10.43; N, 4.03. **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 660 amu mit folgendem Isotopenmuster: 658(5), 659(3), 660(100), 661(65), 662(28), 663(9), 664(1). Berechnet (in %): für $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{CrN}_2\text{Si}_2$, 658(5), 659(3), 660(100), 661(66), 662(30), 663(10), 664(2).



Offenes Chromocen 8c-Cr

Ausbeute: 60% (187.5 mg, 0.296 mmol). **Schmelzpunkt:** 170 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{36}H_{64}N_2Si_2Cr$ (633.09): C, 68.30; H, 10.19; N, 4.42. Gef.: C, 68.20; H, 10.11; N, 4.33. **EI-MS** (70 eV): Molekülpeak bei m/z 632 amu mit folgendem Isotopenmuster: 630(5), 631(3), 632(100), 633(62), 634(28), 635 (9), 636(1). Berechnet (in %): für $C_{36}H_{64}CrN_2Si_2$, 630(5), 631(3), 632(100), 633(63), 634(28), 635 (9), 636(1).



9.4.3.9 Offene Constrained Geometry Seltenerdmetall-Komplexe

Offene Constrained Geometry Seltenerdmetall-Chloro-Komplexe

Zu einer Suspension der Seltenerdmetallhalogenide ($LaCl_3$: 2.62 mmol, $CeCl_3$: 0.786 mmol, $NdCl_3$: 0.786 mmol, YCl_3 1.31 mmol, $GdCl_3$ 0.786 mmol, $ErCl_3$ 0.786 mmol, $TmCl_3$ 0.786 mmol) in 100 mL THF werden jeweils 1 Äquivalent des Dikaliumsalzes **9a**, gelöst in 30 mL THF, hinzugegeben. Abhängig vom Seltenerdmetall ist hierbei ein Dichroismus der Reaktionslösung zu beobachten (La : rot-gelb; Ce , Gd , Er : orange-rot; Y : orange-gelb; Nd : rot-grün). Die Suspensionen werden für 24 h bei Raumtemperatur oder alternativ 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach anschließendem Entfernen des Kaliumchlorids wird das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum eingeeengt. Die noch feuchten Rückstände werden mit 20 mL Hexan extrahiert und die Lösungen auf 1 mL eingeeengt. Bei Raumtemperatur entstehen innerhalb einer Woche für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Aufgrund der extremen Empfindlichkeiten gegenüber Sauerstoff konnte die Analytik nur teilweise durchgeführt werden, wobei selbst durch dreifaches Verpacken der Elementaranalysen deutliche Abweichungen von den berechneten Werten beobachtet worden. In den Massenspektren (**EI-MS** (70 eV)) liegt stets nur ein Molekülpeak bei m/z 305 amu vor, welcher dem Aminosilylpentadien **6a** zugeordnet werden kann.

9a-Er-Cl: **Ausbeute:** 29% (148.3 mg, 0.228 mmol). **Schmelzpunkt:** 161.5 °C. **Elementaranalyse:** –. **9a-Tm-Cl:** **Aubeute:** 18% (91.8 mg, 0.141 mmol). **Schmelzpunkt:** 176 °C. **Elementaranalyse:** –. **9a-Ce-Cl:** **Ausbeute:** 21% (102.7 mg, 0.165 mmol). **Schmelzpunkt:** 172 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{27}H_{49}ClNO_2SiCe$ (623.35): C, 52.03; H, 7.92; N, 2.25. Gef.: C, 50.44; H, 7.69. **9a-Gd-Cl:** **Ausbeute:** 43% (215.7, 0.337 mmol). **Schmelzpunkt:** 192.0 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{27}H_{49}ClNO_2SiGd$ (640.48): C, 50.63; H, 7.71; N, 2.19. Gef.: C, 49.40; H, 7.63. **9a-Nd-Cl:** **Ausbeute:** 73%

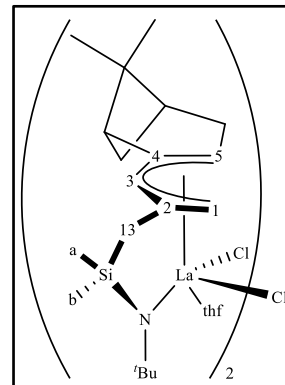
(212 mg, 0.19 mmol). **Schmelzpunkt:** 178.5 °C. **Elementaranalyse** (%) ber. für $C_{46}H_{82}Cl_2Nd_2N_2O_2Si_2$ (1110.73): C, 49.74; H, 7.44; N, 2.52. Gef.: C, 49.77; H, 7.45; N, 3.06.

Offener Constrained Geometry Chloro-Komplex 9a-La-Cl

Ausbeute: 34% (510 mg, 0.45 mmol). **Schmelzpunkt:** 135.5 °C.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{46}H_{82}Cl_2La_2N_2O_2Si_2 \cdot 0.5$ Pentan (1136.13): C, 51.27; H, 7.81; N, 2.47. Gef.: C, 51.03; H, 7.81; N, 2.54.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.03 (brs, 2 H, H5), 4.78 (s, 2 H, H1-*exo*), 4.52 (d, 2 H, J = 1.76 Hz, H3), 4.31 (d, 2 H, J = 2.51 Hz, H1-*endo*), 4.01–3.87 (m, 4 H, thf(2,5)), 3.78–3.66 (m, 4 H, thf(2,5)), 3.07–2.87 (m, 2 H, H6b), 2.73 („d“, 2 H, J = 16.31 Hz, H6a), 2.24–2.16 (m, 2 H, H8b), 2.20 („d“, 2 H, J = 12.80 Hz, H13) 2.14–2.08 (m, 2 H, H7), 1.99 („t“, 2 H, J = 5.14 Hz, H9), 1.89–1.80 (m, 2 H, H13), 1.51 (s, 18 H, C^t Bu), 1.48–1.44 (m, 2 H, H8a), 1.30 (s, 6 H, H12), 1.29–1.24 (m, 8 H, thf(3,4)), 1.14 (s, 6 H, H11), 0.52 (s, 6 H, SiMe₂, a), 0.27 (s, 6 H, SiMe₂, b) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 155.4 (C, C4), 151.5 (C, C2), 99.0 (CH, C5), 95.7 (CH, C3), 91.2 (CH₂, C1), 71.7 (CH₂, thf(2,5)), 54.0 (C, C^t Bu), 52.5 (CH, C9), 41.3 (CH, C7), 38.9 (C, C10), 35.0 (CH₂, C13), 33.9 (CH₃, C^t Bu), 32.7 (CH₂, C6), 31.1 (CH₂, C8), 26.6 (CH₃, 12), 25.2 (CH₂, thf(3,4)), 21.5 (CH₃, C11), 8.0 (CH₃, SiMe₂, a), 7.2 (CH₃, SiMe₂, b) ppm.

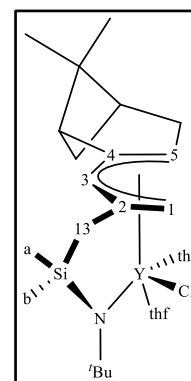


Offener Constrained Geometry Chloro-Komplex 9a-Y-Cl

Ausbeute: 55% (410 mg, 0.72 mmol). **Schmelzpunkt:** 180.4 °C.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{49}ClNO_2SiY$ (571.23): C, 56.68; H, 8.63; N, 2.45. Gef.: C, 56.34; H, 8.76; N, 2.87.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 5.08 (brs, 1 H, H5), 4.60 (s, 1 H, H1-*exo*), 4.30 (s, 1 H, H3), 4.21 (s, 1 H, H1-*endo*), 3.92–3.79 (m, 4 H, thf(2,5)), 3.74–3.63 (m, 4 H, thf(2,5)), 3.20–2.99 (m, 1 H, H6b), 2.76–2.48 (m, 1 H, H6a), 2.23–2.06 (m, 3 H, H7, H8b), 2.16 („d“, 1 H, J = 12.80 Hz, H13), 1.95 („t“, 1 H, J = 5.27 Hz, H9), 1.81 („d“, 1 H, J = 11.04 Hz, H13), 1.52 (s, 10 H, H8a, C^t Bu), 1.38–1.29 (m, 8 H, thf(3,4)), 1.34 („s“, 3 H, H12), 1.13 (s, 3 H, H11), 0.54 (s, 3 H, SiMe₂, a), 0.30 (s, 3 H, SiMe₂, b) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (101 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 153.1 (C, C4), 148.5 (C, C2), 99.7 (CH, C5), 89.8 (CH, C3), 88.3 (CH₂, C1), 70.5 (CH₂, thf(2,5)), 54.4 (C, C^t Bu), 52.3 (CH, C9), 41.3 (CH, C7), 38.9 (C, C10), 34.8 (CH₂, C13), 34.4 (CH₃, C^t Bu), 32.5 (CH₂, C6), 30.5 (CH₂, C8), 26.6 (CH₃, C12), 25.5 (CH₂, thf(3,4)), 21.3 (CH₃, C11), 8.0 (CH₃, SiMe₂, a), 7.6 (CH₃, SiMe₂, b) ppm.



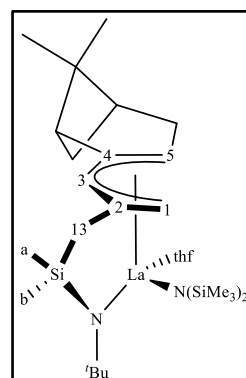
ppm.

Offene Constrained Geometry HMDS-Komplexe

Zur Herstellung der offenen Constrained Geometry HMDS Komplexe **9a-SE-HMDS** werden 100 mg der Verbindungen **9a-SE-Cl** (SE = La, Nd) in 50 mL Toluol und 2 mL THF, **9a-Y-Cl** hingegen in THF gelöst. Zu diesen Lösungen wird 1 Äquivalent von Natriumbis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) hinzugegeben. Die Reaktionsansätze in Toluol werden für 12 h unter Rückfluss, der in THF für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Kaliumchlorid durch Filtration entfernt und die Lösungen erneut für 12 h gerührt. Falls es zum erneuten Ausfallen von KCl kommen sollte, muss dieses vor dem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum durch erneute Filtration separiert werden. Die noch feuchten Rückstände werden in 3 mL Hexan gelöst und bei Raumtemperatur gelagert. Innerhalb von 24 h entstehen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Überschüssiges NaHMDS kann zum Teil dadurch entfernt werden, dass man die Kristallisationsansätze für 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Seltenerdkomplexe lösen sich nicht auf, während das Natriumhexadimethyldisilazid in Lösung geht. Durch Entfernen der Mutterlauge werden die Verbindungen **9a-SE-HMDS** nahezu analysenrein erhalten. Aufgrund der hohen Empfindlichkeiten gegenüber von $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ können weder Massenspektren aufgenommen noch Elementaranalysen gemessen werden. **9a-Nd-HMDS** ist mit einer Ausbeute von 24% erhalten worden, wobei aber die Charakterisierung ausschließlich durch Röntgenstrukturanalyse erfolgte.

Offener Constrained Geometry HMDS-Komplex **9a-La-HMDS**

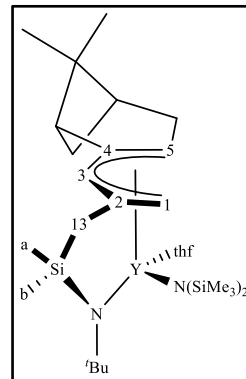
Ausbeute: 51% (31.3 mg, 0.046 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 4.57 (brs, 1 H, H5), 4.50 (brs, 1 H, H1-*exo*), 4.48 („d“, 1 H, J = 1.89 Hz, H3), 4.01 (brs, 1 H, H1-*endo*), 3.77–3.64 (m, 4 H, thf(2,5)), 3.56–3.44 (m, 4 H, thf(2,5)), 2.66–2.41 (m, 3 H, H6, H8b), 2.23 („t“, 1 H, J = 5.49 Hz, H13), 2.19–2.09 (m, 2 H, H7, H9), 1.83 (dd, 1 H, J = 13.25 Hz, J = 3.03 Hz, H13), 1.74 (brd, 1 H, J = 9.09 Hz, H8a), 1.46 (s, 9 H, C^tBu), 1.29 (s, 3 H, H12), 1.28–1.21 (m, 4 H, thf(3,4)), 1.11 (s, 3 H, H11), 0.43 (s, 3 H, SiMe₂, a), 0.36 (brs, 18H, HMDS, b) 0.32 (s, 3 H, SiMe₂, b) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 154.4 (C, C4), 153.0 (C, C2), 96.2 (CH, C5), 94.9 (CH, C3), 90.8 (CH₂, C1), 71.3 (CH₂, thf(2,5)), 53.7 (C, C^tBu), 52.5 (CH, C9), 41.2 (CH, C7), 39.0 (C, C10), 34.3 (CH₃, C^tBu), 33.8 (CH₂, C1), 33.3 (CH₂, C6), 32.4 (CH₂, C8), 26.6



(CH₃, 12), 25.0 (CH₂, thf(3,4)), 21.6 (CH₃, C11), 8.2 (CH₃, SiMe₂, a), 6.4 (CH₃, SiMe₂, b), 4.8 (CH₃, HMDS) ppm.

Offener *Constrained Geometry* HMDS-Komplex **9a-Y-HMDS**

Ausbeute: 55% (60.1 mg, 0.096 mmol). Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR Spektren weisen auf ein dynamisches Verhalten dieser Verbindung hin. Eine genaue Zuordnung ist daher nur für ausgewählte ¹H-NMR Resonanzen möglich, während die Zuordnung der ¹³C{¹H}-NMR Resonanzen nicht möglich ist. **¹H-NMR** (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 4.84 (brs, 1 H, H5), 4.46 (brs, 1 H, H1-*exo*), 4.26 (brs, 1 H, H3), 4.14 (brs, 1 H, H1-*endo*), 2.02 („t“, 1 H, *J* = 5.21 Hz, H13), 1.60 (brd, 1 H, *J* = 9.09 Hz, H8a), 1.44 (s, 9 H, C^tBu), 1.29 (s, 3 H, H12), 1.07 (s, 3 H, H11), 0.45 (s, 3 H, SiMe₂, a), 0.42 (brs, 18H, HMDS, b) 0.34 (s, 3 H, SiMe₂, b) ppm.

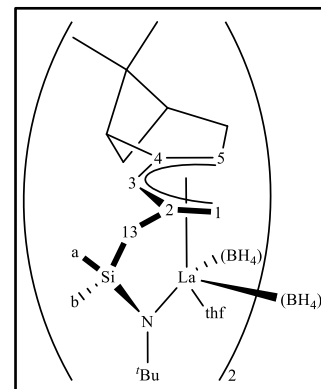


Offene *Constrained Geometry* BH₄-Komplexe

Zur Synthese der offenen *Constrained Geometry*-BH₄-Seltenerdmetall-Komplexe werden 0.786 mmol SE(BH₄)₃(thf)₃ (SE = La, Nd) in THF gelöst und mit einem Äquivalent an **9a** (300 mg, 0.786 mmol) versehen. Die Reaktionslösungen (SE = La rot; SE = Nd grün) werden für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Filtration der Suspensionen und nahezu vollständigem Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum werden die noch feuchten Rückstände in Hexan und wenige Tropfen THF gelöst. Aufgrund der hohen Empfindlichkeiten gegenüber von O₂/H₂O können keine Massenspektren aufgenommen oder Elementaranalysen gemessen werden. **9a-Nd-BH₄**: **Ausbeute:** 32% (133.8 mg, 0.126 mmol). **Schmelzpunkt:** 126 °C.

Offener *Constrained Geometry* BH₄-Komplex **9a-La-BH₄**

Ausbeute: 37% (154.7 mg, 0.145 mmol). **Schmelzpunkt:** 137 °C. **EI-MS** (70 eV): Nicht möglich. **¹H-NMR** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 5.03 (brs, 2 H, H5), 4.68–4.64 (s, 2 H, H1-*exo*), 4.73–4.69 (m, 2 H, H3), 4.07–4.02 (m, 2 H, H1-*endo*), 3.86–3.66 (m, 4 H, thf(2,5)), 3.86–3.77 (m, 4 H, thf(2,5)), 3.76–3.67 (m, 4 H, thf(2,5)), 2.97 („brd“, 2 H, H6b), 2.65 („d“, 2 H, *J* = 16.82 Hz, H6a), 2.36–2.26 (m, 2 H, H8b), 2.15–2.09 (m, 6 H, H7, H9, H13), 1.91–1.85 (m, 2 H, H13), 1.51 (s, 18 H, C^tBu), 1.63 (d, 2 H,



$J = 8.53$ Hz, H8a), 1.41–1.33 (m, 8 H, thf(3,4)), 1.31 (s, 6 H, H12), 1.11 (s, 6 H, H11), 0.50 (s, 6 H, SiMe₂, a), 0.31 (s, 6 H, SiMe₂, b) *ppm*. Die Resonanzen des BH₄-Anions werden durch die anderen Signale überlagert und können daher nicht zugeordnet werden. **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = 155.0$ (C, C4), 150.9 (C, C2), 100.4 (CH, C5), 96.1 (CH, C3), 88.6 (CH₂, C1), 70.4 (CH₂, thf(2,5)), 54.7 (C, C'Bu), 52.5 (CH, C9), 41.3 (CH, C7), 38.8 (C, C10), 35.1 (CH₂, C1), 33.9 (CH₃, C'Bu), 32.6 (CH₂, C6), 31.3 (CH₂, C8), 26.6 (CH₃, 12), 25.2 (CH₂, thf(3,4)), 21.4 (CH₃, C11), 7.7 (CH₃, SiMe₂, a), 7.2 (CH₃, SiMe₂, b) *ppm*. **¹¹B{¹H}-NMR** (128 MHz, C₆D₆, 298 K): $\delta = -24.8$ *ppm*.

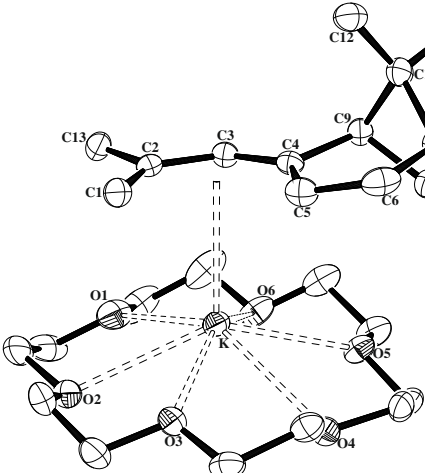
10 Literaturverzeichnis

- [1] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [2] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, Nudelman, Abraham, Stoltz, Brain M., J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [3] a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure from Diffraction Data*, University of Göttingen, Göttingen, Germany; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [4] A. Glöckner, T. Bannenberg, M. Tamm, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2009**, *28*, 5866–5876.
- [5] M. D. Walter, P. S. White, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1842–1854.
- [6] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorg. Synth.* **1982**, *29*, 228–234.
- [7] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698–1719.
- [8] F. H. Köhler, W. Prössdorf, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1026.
- [9] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 77–83.
- [10] S. S. Washburne, Peterson, W. R., Jr., *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 59–64.
- [11] U. Wannagat, G. Schreiner, *Monatshefte für Chemie* **1965**, *96*, 1889–1994.
- [12] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, M. A. Cushing, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18–20.
- [13] L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 1–7.
- [14] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654–5660.
- [15] R. T. Markham, E. A. Dietz, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chemistry* **1973**, *35*, 2659–2660.
- [16] N. A. Jones, S. T. Liddle, C. Wilson, P. L. Arnold, *Organometallics* **2007**, *26*, 755–757.
- [17] L. E. Manxzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 135–140.
- [18] A. C. Fecker, B.-F. Crăciun, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2014**, *33*, 3792–3803.
- [19] H. W. Bosch, H. U. Hung, D. Nietlispach, A. Salzer, *Organometallics* **1992**, *11*, 2087–2098.
- [20] A. C. Fecker, A. Glöckner, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2013**, *32*, 874–884.
- [21] A. C. Fecker, B.-F. Crăciun, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Organometallics* **2015**, *34*, 146–158.

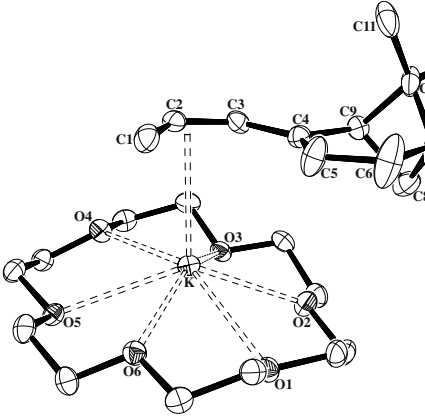
11 Kristallographischer Anhang

18-Krone-6-Ether-Komplexe

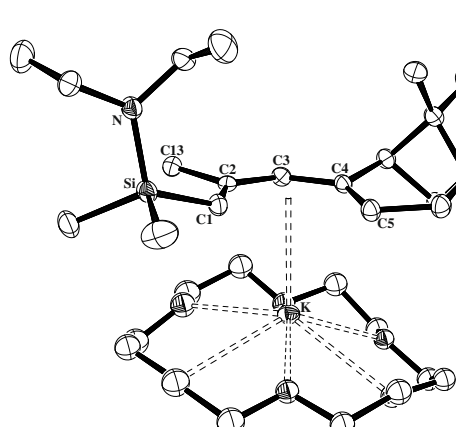
3a-18K6

Strukturname	ann04	Summenformel	$C_{25}H_{43}KO_6$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	478.69
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb	Volumen [\AA^3]	2655.29(14)
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.15 x 0.10	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 9.6598(3)$ $\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 13.2279(3)$ $\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 20.7805(7)$ $\gamma = 90$
		Z	4
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.197
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.235
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.33–28.27
		gem. Reflexe	93305
		unabh. Reflexe	6551 [R(int) = 0.0651]
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0371
		wR2	0.0683
		GoF mit F^2	1.015
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.171/–0.182
		Flack Parameter	0.00(3)

3c-18K6

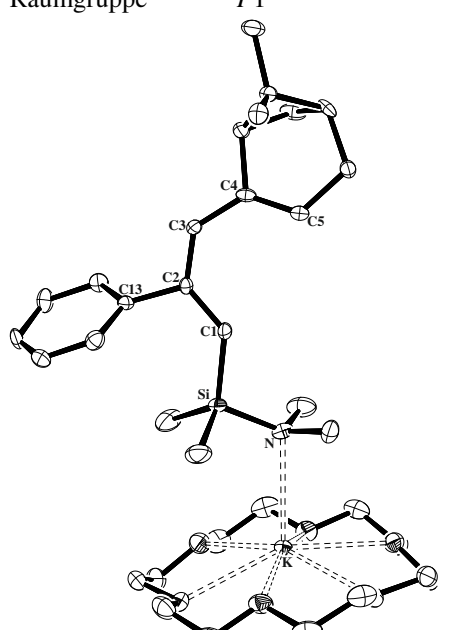
Strukturname	mwal51	Summenformel	$C_{24}H_{41}KO_6$
Strukturlösung	Dr. C. G. Daniliuc	Molekulargewicht	464.67
Habitus, Farbe	irreguläre gelb	Volumen [\AA^3]	2544.21(9)
Kristallgröße [mm^3]	0.45 x 0.30 x 0.20	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 10.3222(2)$ $\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 14.4954(3)$ $\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 17.0039(4)$ $\gamma = 90$
		Z	4
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.213
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.243
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.31–27.10
		gem. Reflexe	61001
		unabh. Reflexe	5621 [R(int) = 0.0609]
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0349
		wR2	0.0732
		GoF mit F^2	1.098
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.206/–0.200
		Flack Parameter	0.05(3)

8a-18K6

Strukturname	ann30	Summenformel	$C_{31}H_{58}KNO_6Si$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	607.97
Habitus, Farbe	irregulär, hellgelb	Volumen [\AA^3]	3512.7(3)
Kristallgröße [mm^3]	0.40 x 0.25 x 0.20	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.9468(5) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 15.2293(7) \quad \beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 21.0704(9) \quad \gamma = 90$
		Z	4
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.150
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.224
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.29–30.90
		gem. Reflexe	103238
		unabh. Reflexe	10594 [R(int) = 0.0757]
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0430
		wR2	0.0838
		GoF mit F^2	1.046
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.364/–0.313
		Flack Parameter	–0.05(3)

Kommentar: Der 18-Krone-6-Ether wurde auf zwei Positionen verfeinert.

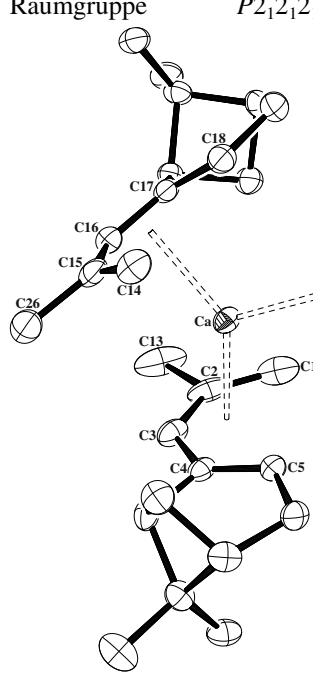
7b-18K6

Strukturname	ann39	Summenformel	$C_{44.5}H_{68}KNO_6Si$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	780.19
Habitus, Farbe	prismatisch, rot	Volumen [\AA^3]	2217.60(18)
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.18 x 0.10	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 12.4737(5) \quad \alpha = 75.635(4)$
Kristallsystem	triklin		$b = 13.7720(8) \quad \beta = 70.978(4)$
Raumgruppe	$P1$		$c = 14.5622(6) \quad \gamma = 71.884(5)$
		Z	2
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.168
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.192
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.35–29.39
		gem. Reflexe	112688
		unabh. Reflexe	21882 [R(int) = 0.0721]
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0569
		wR2	0.1029
		GoF mit F^2	1.023
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.525/–0.363
		Flack Parameter	0.04(3)

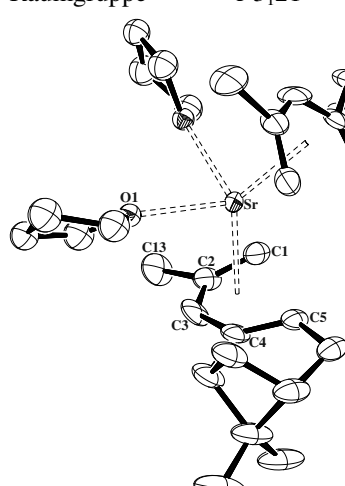
Kommentar: In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle und drei Toluolmolekülen.

Offene Erdalkalimetall-Metalocene

3a-Ca

Strukturname	ann09	Summenformel	$C_{30}H_{46}CaO$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	462.75
Habitus, Farbe	prismatisch, hellgelb	Volumen [\AA^3]	2782.07(10)
Kristallgröße [mm^3]	0.35 x 0.35 x 0.25	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 13.5295(3) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 13.7062(3) \quad \beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 15.0026(3) \quad \gamma = 90$
		Z	4
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.105
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.244
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.51–26.36
		gem. Reflexe	119013
		unabh. Reflexe	5682 [$R(\text{int}) = 0.0554$]
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0336
		$wR2$	0.0811
		GoF mit F^2	1.050
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.287/–0.151
		Flack Parameter	0.01(3)

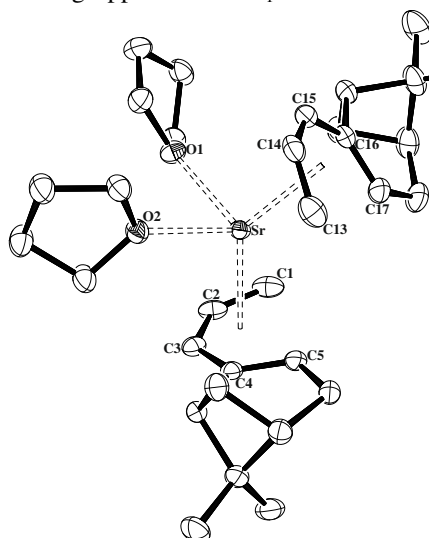
3a-Sr

Strukturname	ann59	Summenformel	$C_{38}H_{62}SrO_3$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	654.50
Habitus, Farbe	blockförmig, hellgelb	Volumen [\AA^3]	2702.37(16)
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.20 x 0.15	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 14.1418(5) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	hexagonal		$b = 14.1418(5) \quad \beta = 90$
Raumgruppe	$P3_121$		$c = 15.6028(5) \quad \gamma = 120$
		Z	3
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.207
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.529
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.88–26.33
		gem. Reflexe	67826
		unabh. Reflexe	3696 [$R(\text{int}) = 0.0657$]
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0403
		$wR2$	0.0894
		GoF mit F^2	1.052
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.553/–0.265
		Flack Parameter	–0.005(3)

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit einem THF-Molekül. Das koordinierte THF-Molekül ist ungeordnet und wurde auf zwei Positionen verfeinert.

3c-Sr

Strukturname	ann74	Summenformel	$C_{32}H_{50}SrO_2$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	554.34
Habitus, Farbe	irregulär, gelb	Volumen [\AA^3]	3008.82(4)
Kristallgröße [mm^3]	0.18 x 0.18 x 0.08	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 15.22161(10) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 10.05035(10) \quad \beta = 98.097(10)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 19.86583(10) \quad \gamma = 90$



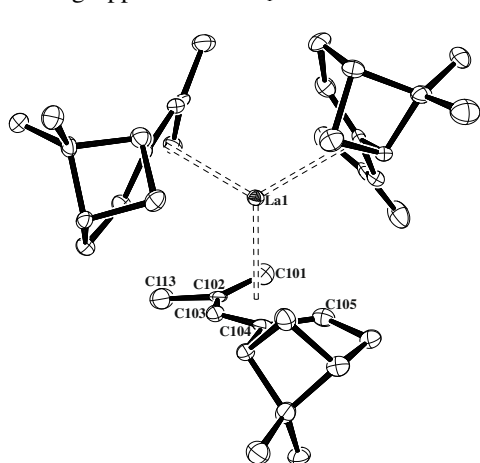
Z	4
Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.224
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.661
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [\AA]	1.54184
Thetabereich [$^\circ$]	3.43–75.68
gem. Reflexe	118951
unabh. Reflexe	12445 [R(int) = 0.0447]
R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0228
wR2	0.0582
GoF mit F^2	1.030
Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.270/–0.584
Flack Parameter	–0.017(5)

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Offene Seltenerdmetall-Metalloene

3a-La

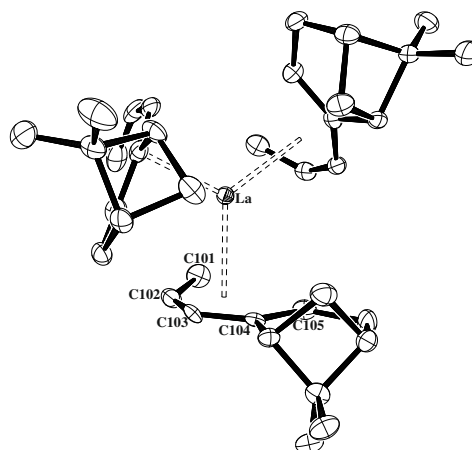
Strukturname	ann48	Summenformel	$C_{39}H_{57}La$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	664.76
Habitus, Farbe	Plättchen, gelb	Volumen [\AA^3]	3366.7(5)
Kristallgröße [mm^3]	0.15 x 0.12 x 0.03	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 9.5001(6) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 18.0623(18) \quad \beta = 97.105(6)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 19.7718(15) \quad \gamma = 90$



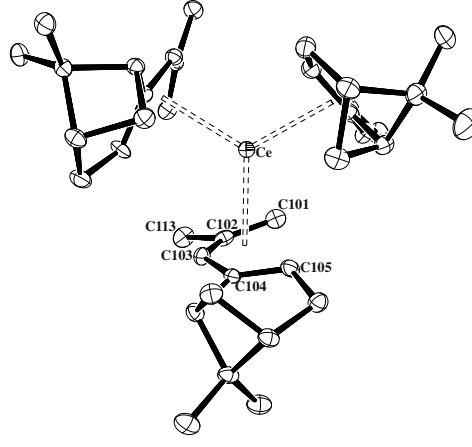
Z	4
Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.312
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.293
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073
Thetabereich [$^\circ$]	2.08–26.37
gem. Reflexe	144004
unabh. Reflexe	13782 [R(int) = 0.1899]
R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0515
wR2	0.0781
GoF mit F^2	1.011
Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.076/–0.644
Flack Parameter	–0.010(12)

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit aus.

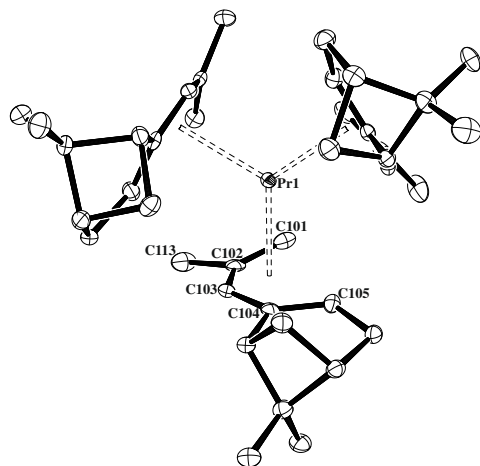
3c-La

Strukturname	ann50	Summenformel	$C_{36}H_{51}La$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	622.68	
Habitus, Farbe	Plättchen, orange	Volumen [\AA^3]	3073.9(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.10 x 0.03	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 9.1209(4)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 18.2668(8)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 18.4497(8)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.346	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.411	
		Temperatur [K]	130(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.21–26.37	
		gem. Reflexe	74999	
		unabh. Reflexe	6294 [R(int) = 0.1173]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0333	
		wR2	0.0543	
		GoF mit F^2	1.032	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.592/–0.411	
		Flack Parameter	–0.041(13)	

3a-Ce

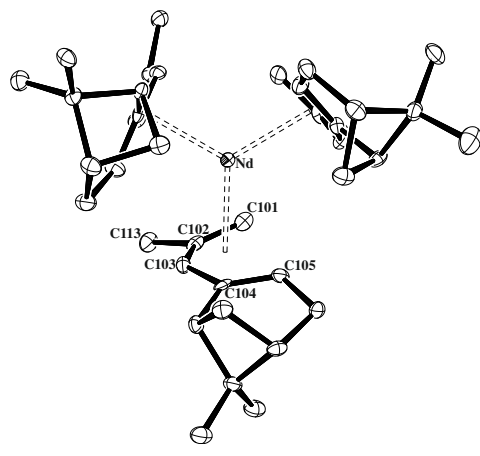
Strukturname	ann69	Summenformel	$C_{39}H_{57}Ce$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	665.97	
Habitus, Farbe	irregulär, orange	Volumen [\AA^3]	3393.84(19)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.20 x 0.12	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 9.9249(3)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 12.3230(4)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 27.7491(10)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.303	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.365	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.18–30.96	
		gem. Reflexe	89625	
		unabh. Reflexe	10136 [R(int) = 0.0679]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0354	
		wR2	0.0749	
		GoF mit F^2	1.176	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	2.141/–0.966	
		Flack Parameter	–0.015(12)	

3a-Pr

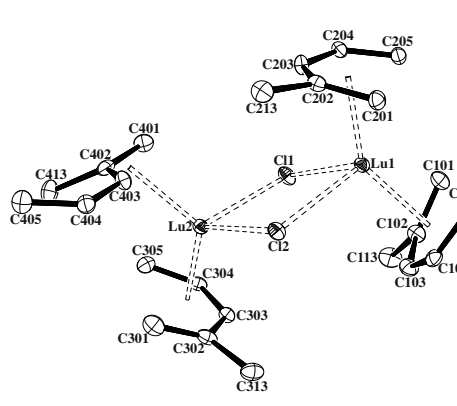
Strukturname	ann67	Summenformel	$C_{39}H_{57}Pr$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	666.76	
Habitus, Farbe	Plättchen, orange	Volumen [\AA^3]	3347.9(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.15 x 0.02	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 9.4762(3)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 18.0442(7)$	$\beta = 97.142(3)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 19.7324(7)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.323	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.480	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.17–30.89	
		gem. Reflexe	154014	
		unabh. Reflexe	19885 [$R(\text{int}) = 0.0997$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0392	
		$wR2$	0.0630	
		GoF mit F^2	1.033	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.997/–0.767	
		Flack Parameter	–0.038(7)	

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit aus.

3a-Nd

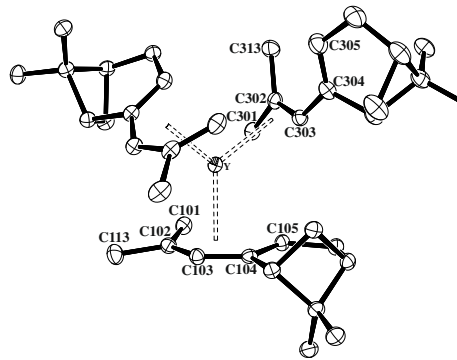
Strukturname	ann49	Summenformel	$C_{39}H_{57}Nd$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	670.09	
Habitus, Farbe	blockförmig, orange	Volumen [\AA^3]	3368.4(3)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.15 x 0.08	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 9.9037(4)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 12.3136(7)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 27.6207(12)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.321	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.566	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.18–30.89	
		gem. Reflexe	65007	
		unabh. Reflexe	9665 [$R(\text{int}) = 0.1079$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0418	
		$wR2$	0.0621	
		GoF mit F^2	1.053	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.317/–1.016	
		Flack Parameter	–0.020(12)	

3a-Lu

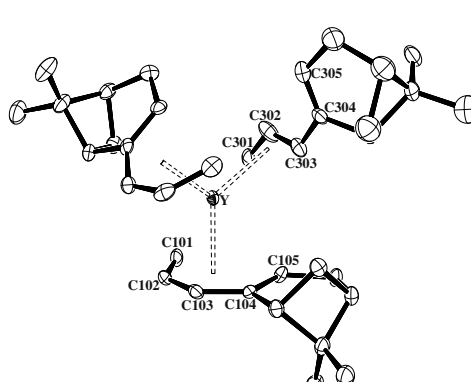
Strukturname	ann89	Summenformel	$C_{52}H_{76}Cl_2Lu_2$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	1121.97
Habitus, Farbe	irregulär, gelb	Volumen [\AA^3]	2395.57(3)
Kristallgröße [mm^3]	0.06 x 0.04 x 0.03	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 11.72964(8) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 10.42064(6) \quad \beta = 104.3182(10)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 20.22709(14) \quad \gamma = 90$
		Z	2
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.555
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	8.950
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	1.54184
		Thetabereich [$^\circ$]	3.89–75.73
		gem. Reflexe	135428
		unabh. Reflexe	9926 [$R(\text{int}) = 0.0438$]
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0213
		$wR2$	0.0534
		GoF mit F^2	1.053
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.580/–1.070
		Flack Parameter	–0.016(6)

Kommentar: Der Übersicht halber sind nur die Pentadienylfragmente dargestellt. Die vollständige Molekülstruktur ist im Kapitel 3.4.3 abgebildet.

3a-Y

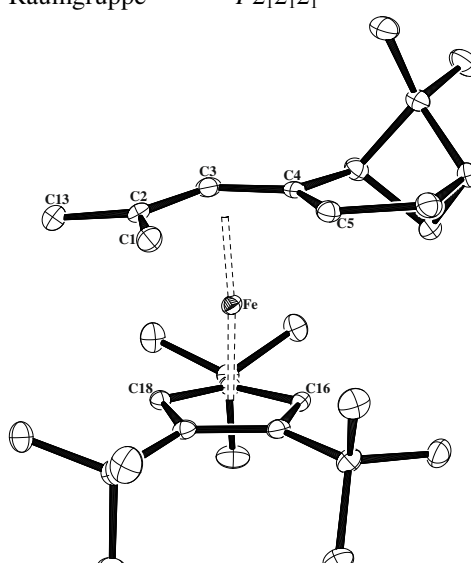
Strukturname	ann92	Summenformel	$C_{39}H_{57}Y$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	614.76
Habitus, Farbe	irregulär, orange	Volumen [\AA^3]	3367.09(9)
Kristallgröße [mm^3]	0.18 x 0.08 x 0.04	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 9.78331(14) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 12.04784(17) \quad \beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 28.5667(5) \quad \gamma = 90$
		Z	4
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.213
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.595
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	1.54184
		Thetabereich [$^\circ$]	3.98–75.76
		gem. Reflexe	75615
		unabh. Reflexe	6983 [$R(\text{int}) = 0.0529$]
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0216
		$wR2$	0.0555
		GoF mit F^2	1.034
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.256/–0.539
		Flack Parameter	–0.023(7)

3c-Y

Strukturname	ann51	Summenformel	$C_{36}H_{51}Y$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	572.68	
Habitus, Farbe	prismatisch, rot	Volumen [\AA^3]	3068.4(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.20 x 0.12	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 9.3913(4)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 13.0092(5)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 25.1151(10)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.240	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.922	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.25–29.37	
		gem. Reflexe	67541	
		unabh. Reflexe	7889 [R(int) = 0.0750]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0443	
		wR2	0.0811	
		GoF mit F^2	1.056	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.799/–0.563	
		Flack Parameter	–0.025(6)	

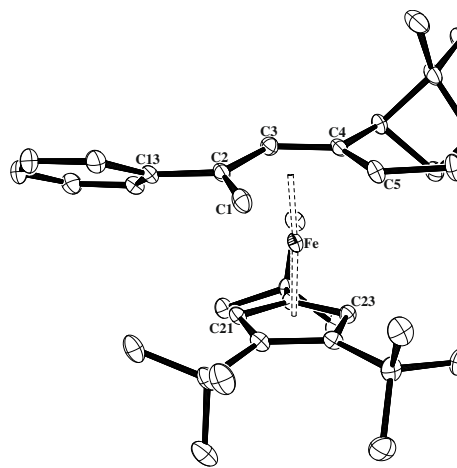
Halboffene Metallocene

3a-Fe'

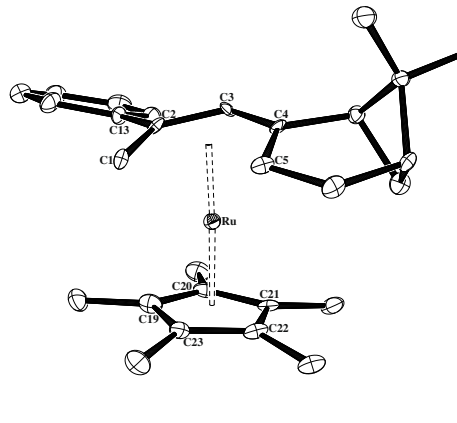
Strukturname	mwal48	Summenformel	$C_{30}H_{48}Fe$	
Strukturlösung	Dr. C. G. Daniliuc	Molekulargewicht	464.53	
Habitus, Farbe	prismatisch, rot	Volumen [\AA^3]	2621.60(11)	
Kristallgröße [mm^3]	0.17 x 0.16 x 0.13	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 9.5922(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 14.8818(4)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 18.3651(4)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.177	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.590	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.22–27.88	
		gem. Reflexe	101445	
		unabh. Reflexe	6242 [R(int) = 0.0633]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0279	
		wR2	0.0594	
		GoF mit F^2	1.045	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.314/–0.218	
		Flack Parameter	–0.022(10)	

Kommentar: Die H-Atome an C16 und C18 wurden frei verfeinert.

3b-Fe'

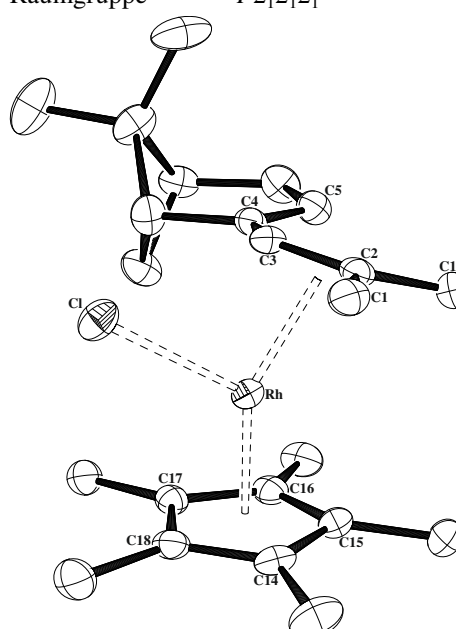
Strukturname	ann29	Summenformel	$C_{35}H_{50}Fe$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	526.60	
Habitus, Farbe	Plättchen, rot	Volumen [\AA^3]	2930.66(18)	
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.20 x 0.05	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 10.5906(4)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 15.4042(5)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 17.9640(6)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.194	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.536	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.23–30.86	
		gem. Reflexe	55082	
		unabh. Reflexe	8622 [$R(\text{int}) = 0.0639$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0391	
		$wR2$	0.0732	
		GoF mit F^2	1.029	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.335/–0.302	
		Flack Parameter	–0.003(11)	

3b-Ru*

Strukturname	ann16b	Summenformel	$C_{28}H_{36}Ru$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	473.64	
Habitus, Farbe	prismatisch, hellgelb	Volumen [\AA^3]	1129.23(6)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.15 x 0.05	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 7.8099(2)$	$\alpha = 107.114(3)$
Kristallsystem	triklin		$b = 11.4205(4)$	$\beta = 103.688(3)$
Raumgruppe	$P1$		$c = 13.9485(5)$	$\gamma = 97.256(2)$
		Z	2	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.393	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.706	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.75–30.86	
		gem. Reflexe	81392	
		unabh. Reflexe	12973 [$R(\text{int}) = 0.0574$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0352	
		$wR2$	0.0735	
		GoF mit F^2	1.052	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.017/–0.781	
		Flack Parameter	–0.05(3)	

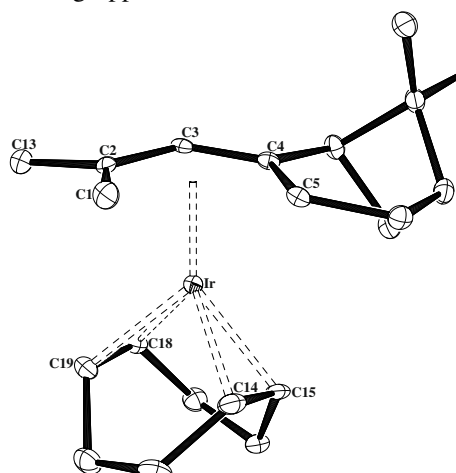
Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit aus. Die zweite Molekülstruktur ist im Kapitel 3.5.2 abgebildet.

3a-Rh*

Strukturname	ann91	Summenformel	$C_{23}H_{34}ClRh$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	448.86
Habitus, Farbe	Plättchen, rot	Volumen [\AA^3]	4271.11(7)
Kristallgröße [mm^3]	0.14 x 0.12 x 0.03	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 12.43656(10) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 18.15792(15) \quad \beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 18.9136(2) \quad \gamma = 90$
		Z	8
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.396
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	7.610
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	1.54184
		Thetabereich [$^\circ$]	3.37–75.68
		gem. Reflexe	55779
		unabh. Reflexe	8860 [$R(\text{int}) = 0.0326$]
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0210
		$wR2$	0.0532
		GoF mit F^2	1.042
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.464/–1.031
		Flack Parameter	–0.007(4)

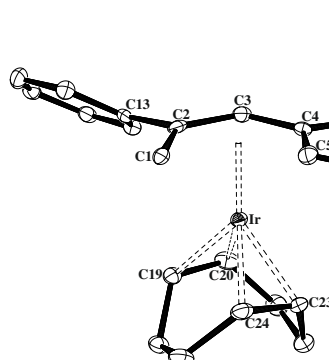
Heteroleptische Pentadienyl-COD Komplexe

3a-Ir

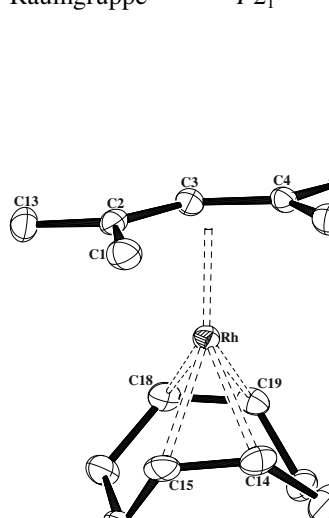
Strukturname	mwal35	Summenformel	$C_{21}H_{31}Ir$
Strukturlösung	Dr. C. G. Daniliuc	Molekulargewicht	475.66
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb	Volumen [\AA^3]	1756.59(6)
Kristallgröße [mm^3]	0.24 x 0.18 x 0.10	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 8.3693(2) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 24.3239(2) \quad \beta = 115.328(2)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 9.5464(2) \quad \gamma = 90$
		Z	4
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.799
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	7.597
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.36–27.88
		gem. Reflexe	82625
		unabh. Reflexe	8312 [$R(\text{int}) = 0.0236$]
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0128
		$wR2$	0.0305
		GoF mit F^2	1.158
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.920/–0.685
		Flack Parameter	–0.03(4)

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

3b-Ir

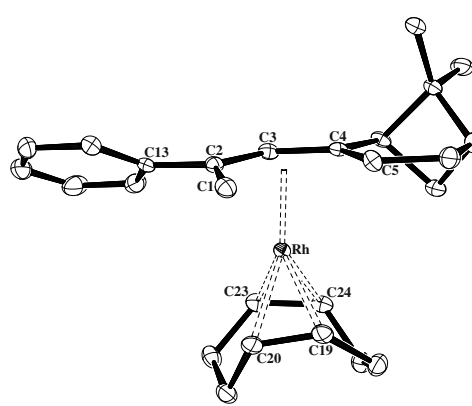
Strukturname	ann23	Summenformel	$C_{26}H_{33}Ir$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	537.72	
Habitus, Farbe	irregulär, braun	Volumen [\AA^3]	2051.57(9)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.18 x 0.05	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.5216(3)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 11.7036(3)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 16.6604(4)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.741	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	6.516	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.29–30.92	
		gem. Reflexe	42760	
		unabh. Reflexe	6109 [R(int) = 0.0489]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0220	
		wR2	0.0373	
		GoF mit F^2	1.038	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.023/–1.125	
		Flack Parameter	–0.025(6)	

3a-Rh

Strukturname	ann27	Summenformel	$C_{21}H_{31}Rh$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	386.37	
Habitus, Farbe	nadelförmig, gelb	Volumen [\AA^3]	887.06(3)	
Kristallgröße [mm^3]	0.18 x 0.03 x 0.02	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 6.4728(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 11.2569(2)$	$\beta = 94.982(2)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 12.2204(2)$	$\gamma = 90$
		Z	2	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.447	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	7.713	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	3.63–75.97	
		gem. Reflexe	25513	
		unabh. Reflexe	3662 [R(int) = 0.0637]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0236	
		wR2	0.0626	
		GoF mit F^2	1.075	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.781/–0.494	
		Flack Parameter	–0.019(7)	

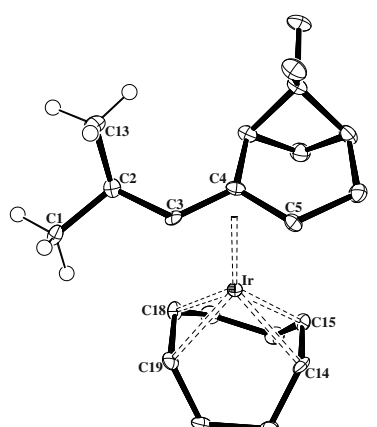
Kommentar: Die H-Atome an C14, C15, C18 und C19 wurden frei verfeinert.

3b-Rh

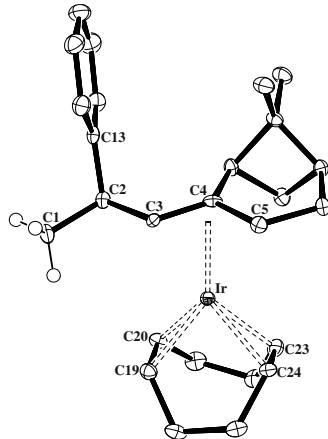
Strukturname	ann26	Summenformel	$C_{26}H_{33}Rh$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	448.43	
Habitus, Farbe	nadelförmig, orange	Volumen [\AA^3]	2037.62(19)	
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.03 x 0.03	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 6.5673(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 11.2013(8)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 27.6992(15)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.462	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.846	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.34–30.86	
		gem. Reflexe	32683	
		unabh. Reflexe	5932 [R(int) = 0.0808]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0404	
		wR2	0.0582	
		GoF mit F^2	1.033	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.679/–0.539	
		Flack Parameter	–0.02(3)	

Kommentar: Die H-Atome an C19, C20, C23 und C24 wurden frei verfeinert.

3a-IrH

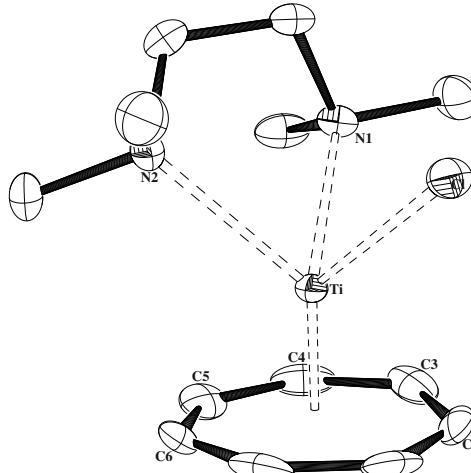
Strukturname	ann41	Summenformel	$C_{21}H_{33}Ir$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	477.67	
Habitus, Farbe	nadelförmig, orange	Volumen [\AA^3]	917.95(3)	
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.04 x 0.03	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 9.9647(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 6.28234(10)$	$\beta = 106.359(2)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 15.2820(2)$	$\gamma = 90$
		Z	2	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.728	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	14.012	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.62–76.90	
		gem. Reflexe	40408	
		unabh. Reflexe	3683 [R(int) = 0.0545]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0228	
		wR2	0.0595	
		GoF mit F^2	1.097	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.700/–1.316	
		Flack Parameter	–0.015(12)	

3b-IrH

Strukturname	ann63	Summenformel	$C_{26}H_{35}Ir$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	539.74
Habitus, Farbe	prismatisch, braun	Volumen [\AA^3]	1065.83(3)
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.12 x 0.04	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 6.29273(10) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 15.0202(2) \quad \beta = 99.3204(10)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 11.4274(2) \quad \gamma = 90$
		Z	2
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.682
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	6.271
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.26–30.90
		gem. Reflexe	90316
		unabh. Reflexe	6376 [$R(\text{int}) = 0.0421$]
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0160
		$wR2$	0.0341
		GoF mit F^2	1.067
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.397/–0.886
		Flack Parameter	–0.017(5)

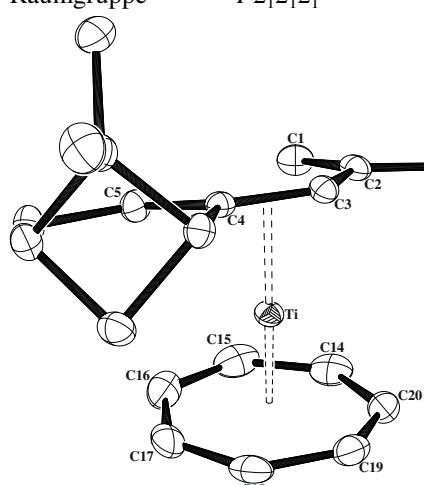
Cycloheptatrienyl-Pentadienyl-Komplexe

$[(\eta^7-C_7H_7)Ti(Cl)(tmeda)]$

Strukturname	ann57	Summenformel	$C_{13}H_{23}ClN_2Ti$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	290.68
Habitus, Farbe	irregulär, braun	Volumen [\AA^3]	2848.9(2)
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.08 x 0.03	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 13.1674(7) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 14.4806(8) \quad \beta = 90$
Raumgruppe	$Pbca$		$c = 14.9415(6) \quad \gamma = 90$
		Z	8
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.355
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	6.647
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	1.54184
		Thetabereich [$^\circ$]	5.42–75.88
		gem. Reflexe	30396
		unabh. Reflexe	2943 [$R(\text{int}) = 0.0483$]
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0312
		$wR2$	0.0786
		GoF mit F^2	1.049
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.441/–0.388
		Flack Parameter	–

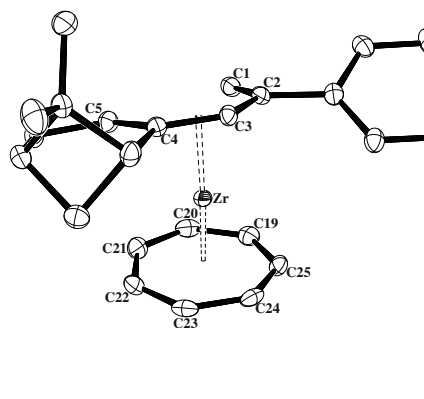
Kommentar: Die Kohlenstoffatome des Siebenrings sind ungeordnet und wurden auf zwei Positionen verfeinert.

3a-Ti

Strukturname	ann60	Summenformel	$C_{20}H_{26}Ti$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	314.31	
Habitus, Farbe	irregulär, grün-braun	Volumen [\AA^3]	1632.59(8)	
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.20 x 0.15	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 7.8807(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 10.8983(3)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 19.0088(6)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.279	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.516	
		Temperatur [K]	130(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.15–30.92	
		gem. Reflexe	51517	
		unabh. Reflexe	4922 [$R(\text{int}) = 0.0470$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0293	
		$wR2$	0.0627	
		GoF mit F^2	1.038	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.287/–0.215	
		Flack Parameter	0.009(16)	

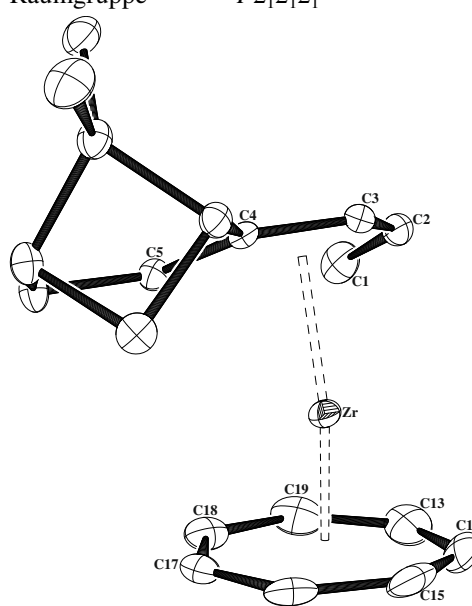
Kommentar: Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

3b-Zr

Strukturname	ann61	Summenformel	$C_{25}H_{28}Zr$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	419.69	
Habitus, Farbe	prismatisch, dunkelrot	Volumen [\AA^3]	1957.71(9)	
Kristallgröße [mm^3]	0.08 x 0.04 x 0.02	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 6.5559(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 18.9486(5)$	$\beta = 90.924(3)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 15.7614(4)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.424	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4.611	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	3.65–75.74	
		gem. Reflexe	41432	
		unabh. Reflexe	8030 [$R(\text{int}) = 0.0528$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0247	
		$wR2$	0.0588	
		GoF mit F^2	1.024	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.409/–0.528	
		Flack Parameter	–0.019(7)	

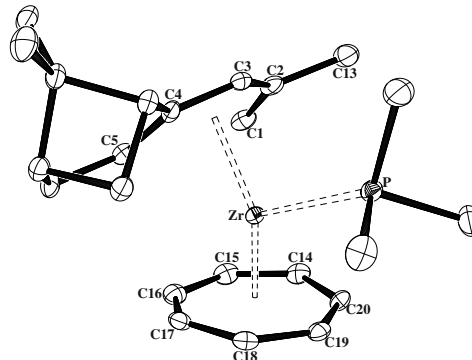
Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

3c-Zr

Strukturname	ann44	Summenformel	$C_{19}H_{24}Zr$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	343.60	
Habitus, Farbe	blockförmig, rot	Volumen [\AA^3]	1572.22(8)	
Kristallgröße [mm^3]	0.15 x 0.15 x 0.10	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.4927(3)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 10.9438(3)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 13.6917(4)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.452	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.688	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.38–30.94	
		gem. Reflexe	85804	
		unabh. Reflexe	4820 [$R(\text{int}) = 0.0671$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0233	
		$wR2$	0.0449	
		GoF mit F^2	1.067	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.369/–0.309	
		Flack Parameter	–0.04(3)	

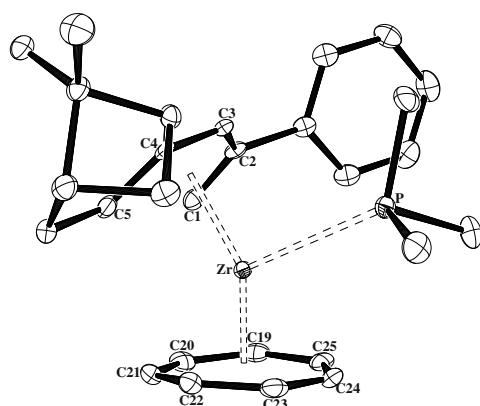
Kommentar: Die Kohlenstoffatome des Siebenrings sind ungeordnet und wurden auf zwei Positionen verfeinert.

3a-Zr-PMe₃

Strukturname	ann47	Summenformel	$C_{23}H_{35}PZr$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	433.70	
Habitus, Farbe	nadelförmig, orange	Volumen [\AA^3]	2153.89(12)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.04 x 0.02	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 8.3511(3)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 13.0443(4)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 19.7724(6)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.337	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4.879	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.06–76.89	
		gem. Reflexe	33365	
		unabh. Reflexe	4517 [$R(\text{int}) = 0.0551$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0257	
		$wR2$	0.0634	
		GoF mit F^2	1.021	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.329/–0.741	
		Flack Parameter	–0.027(10)	

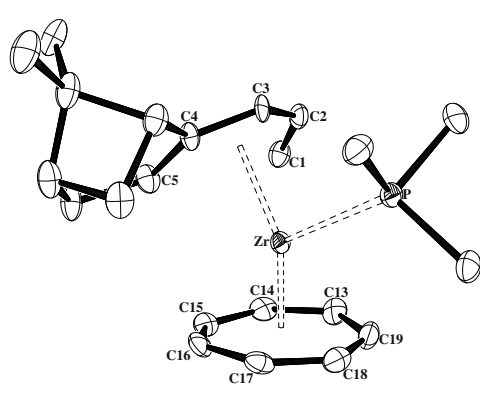
Kommentar: Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

3b-Zr-PMe₃

Strukturname	ann46	Summenformel	C ₂₈ H ₃₇ PZr	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	495.77	
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot	Volumen [Å ³]	2423.79(15)	
Kristallgröße [mm ³]	0.38 x 0.12 x 0.08	Zelldimensionen [Å/°]	a = 8.1113(3)	α = 90
Kristallsystem	orthorhombisch		b = 15.7346(5)	β = 90
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		c = 18.9910(7)	γ = 90
		Z	4	
		Dichte (ber.) [g·cm ⁻³]	1.359	
		Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.532	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [Å]	0.71073	
		Thetabereich [°]	2.51–30.83	
		gem. Reflexe	60076	
		unabh. Reflexe	7186 [R(int) = 0.0875]	
		R1 mit I ₀ >2σ(I ₀)	0.0356	
		wR2	0.0620	
		GoF mit F ²	1.031	
		Restelektronendichte Δρ [e·Å ⁻³]	0.536/–0.466	
		Flack Parameter	–0.03(3)	

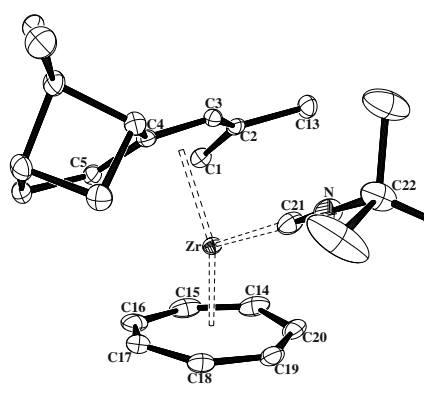
Kommentar: Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

3c-Zr-PMe₃

Strukturname	ann45	Summenformel	C ₂₂ H ₃₃ PZr	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	419.67	
Habitus, Farbe	irregulär, rot	Volumen [Å ³]	1004.09(4)	
Kristallgröße [mm ³]	0.15 x 0.12 x 0.04	Zelldimensionen [Å/°]	a = 8.1189(2)	α = 90.590(2)
Kristallsystem	triklin		b = 8.1254(2)	β = 92.694(2)
Raumgruppe	P1		c = 15.8218(4)	γ = 105.565(2)
		Z	2	
		Dichte (ber.) [g·cm ⁻³]	1.388	
		Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.215	
		Temperatur [K]	293(2)	
		Wellenlänge [Å]	1.54184	
		Thetabereich [°]	5.60–77.05	
		gem. Reflexe	58309	
		unabh. Reflexe	7955 [R(int) = 0.0380]	
		R1 mit I ₀ >2σ(I ₀)	0.0391	
		wR2	0.1046	
		GoF mit F ²	1.087	
		Restelektronendichte Δρ [e·Å ⁻³]	2.808/–1.118	
		Flack Parameter	–0.010(12)	

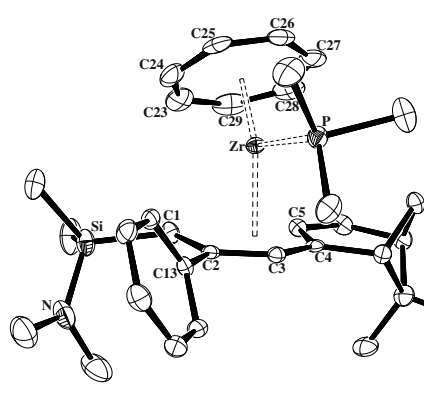
Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

3a-Zr-CN^tBu

Strukturname	ann54	Summenformel	C ₂₅ H ₃₅ NZr	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	440.76	
Habitus, Farbe	irregulär, rot	Volumen [Å ³]	2260.45(9)	
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.15 x 0.12	Zelldimensionen [Å/°]	a = 9.1213(2)	α = 90
Kristallsystem	orthorhombisch		b = 13.8169(3)	β = 90
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		c = 17.9360(4)	γ = 90
		Z	4	
		Dichte (ber.) [g·cm ⁻³]	1.295	
		Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.495	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [Å]	0.71073	
		Thetabereich [°]	2.27–30.90	
		gem. Reflexe	62840	
		unabh. Reflexe	6805 [R(int) = 0.0526]	
		R1 mit I ₀ >2σ(I ₀)	0.0249	
		wR2	0.0478	
		GoF mit F ²	1.064	
		Restelektronendichte Δρ [e·Å ⁻³]	0.323/–0.228	
		Flack Parameter	–0.03(2)	

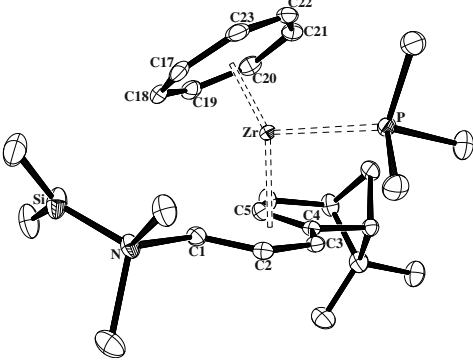
Kommentar: Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

7b-Zr-PMe₃

Strukturname	ann56	Summenformel	C ₃₂ H ₄₈ NPSiZr	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	596.99	
Habitus, Farbe	Plättchen, rot	Volumen [Å ³]	3146.9(3)	
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.20 x 0.05	Zelldimensionen [Å/°]	a = 9.0279(4)	α = 90
Kristallsystem	orthorhombisch		b = 11.6831(6)	β = 90
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		c = 29.8354(14)	γ = 90
		Z	4	
		Dichte (ber.) [g·cm ⁻³]	1.260	
		Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.459	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [Å]	0.71073	
		Thetabereich [°]	2.21–30.27	
		gem. Reflexe	65388	
		unabh. Reflexe	8749 [R(int) = 0.0780]	
		R1 mit I ₀ >2σ(I ₀)	0.0460	
		wR2	0.0726	
		GoF mit F ²	1.082	
		Restelektronendichte Δρ [e·Å ⁻³]	0.503/–0.727	
		Flack Parameter	–0.04(3)	

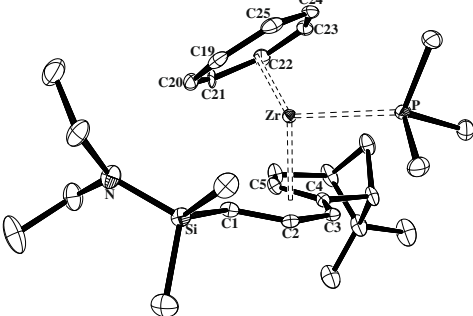
Kommentar: Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

7c-Zr-PMe₃

Strukturname	ann53	Summenformel	C ₂₆ H ₄₄ NPSiZr
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	520.90
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot	Volumen [Å ³]	2646.23(5)
Kristallgröße [mm ³]	0.25 x 0.06 x 0.06	Zelldimensionen [Å/°]	a = 7.92432(10) α = 90
Kristallsystem	orthorhombisch		b = 12.28750(10) β = 90
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		c = 27.1770(3) γ = 90
		Z	4
		Dichte (ber.) [g·cm ⁻³]	1.307
		Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.488
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [Å]	1.54184
		Thetabereich [°]	3.25–77.04
		gem. Reflexe	52804
		unabh. Reflexe	5564 [R(int) = 0.0454]
		R1 mit I ₀ >2σ(I ₀)	0.0229
		wR2	0.0563
		GoF mit F ²	1.036
		Restelektronendichte Δρ [e·Å ⁻³]	0.339/–0.756
		Flack Parameter	–0.019(7)

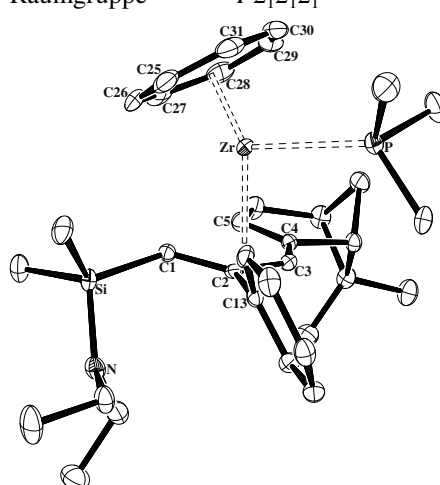
Kommentar: Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

8c-Zr-PMe₃

Strukturname	ann52	Summenformel	C ₂₈ H ₄₈ NPSiZr
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	548.95
Habitus, Farbe	prismatisch, rot	Volumen [Å ³]	5695.6(3)
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10	Zelldimensionen [Å/°]	a = 9.8671(3) α = 90
Kristallsystem	orthorhombisch		b = 12.8873(4) β = 90
Raumgruppe	C222 ₁		c = 44.7904(13) γ = 90
		Z	8
		Dichte (ber.) [g·cm ⁻³]	1.280
		Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.500
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [Å]	0.71073
		Thetabereich [°]	2.60–30.14
		gem. Reflexe	82038
		unabh. Reflexe	8086 [R(int) = 0.0633]
		R1 mit I ₀ >2σ(I ₀)	0.0451
		wR2	0.0755
		GoF mit F ²	1.265
		Restelektronendichte Δρ [e·Å ⁻³]	0.576/–1.331
		Flack Parameter	0.01(3)

Kommentar: Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

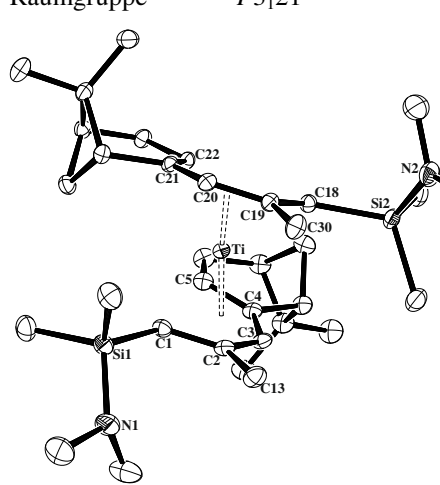
8b-Zr-PMe₃

Strukturname	ann55	Summenformel	C ₃₄ H ₅₂ NPSiZr	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	625.05	
Habitus, Farbe	blockförmig, rot	Volumen [Å ³]	3291.11(18)	
Kristallgröße [mm ³]	0.22 x 0.15 x 0.12	Zelldimensionen [Å/°]	a = 9.1586(3)	α = 90
Kristallsystem	orthorhombisch		b = 11.4856(4)	β = 90
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		c = 31.2867(10)	γ = 90
		Z	4	
		Dichte (ber.) [g·cm ⁻³]	1.261	
		Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.442	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [Å]	0.71073	
		Thetabereich [°]	2.20–29.96	
		gem. Reflexe	86435	
		unabh. Reflexe	9027 [R(int) = 0.0651]	
		R1 mit I ₀ >2σ(I ₀)	0.0386	
		wR2	0.0778	
		GoF mit F ²	1.149	
		Restelektronendichte Δρ [e·Å ⁻³]	0.947/–0.579	
		Flack Parameter	–0.03(3)	

Kommentar: Die H-Atome des Siebenrings wurden frei verfeinert.

Offene Metallocene

7a-Ti

Strukturname	ann94	Summenformel	C ₃₄ H ₆₀ N ₂ Si ₂ Ti	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	600.92	
Habitus, Farbe	kubisch, grün	Volumen [Å ³]	5137.08(12)	
Kristallgröße [mm ³]	0.12 x 0.12 x 0.12	Zelldimensionen [Å/°]	a = 11.18028(16)	α = 90
Kristallsystem	trigonal		b = 11.18028(16)	β = 90
Raumgruppe	P3 ₁ 21		c = 47.4548(6)	γ = 120
		Z	6	
		Dichte (ber.) [g·cm ⁻³]	1.1651	
		Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.953	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [Å]	1.54184	
		Thetabereich [°]	4.57–75.64	
		gem. Reflexe	59755	
		unabh. Reflexe	7082 [R(int) = 0.0454]	
		R1 mit I ₀ >2σ(I ₀)	0.0269	
		wR2	0.0669	
		GoF mit F ²	1.047	
		Restelektronendichte Δρ [e·Å ⁻³]	0.174/–0.429	
		Flack Parameter	–0.003(4)	

Kommentar: Eine Methylgruppe an N2 ist ungeordnet. Sie wurde auf zwei Positionen verfeinert.

8a-Ti

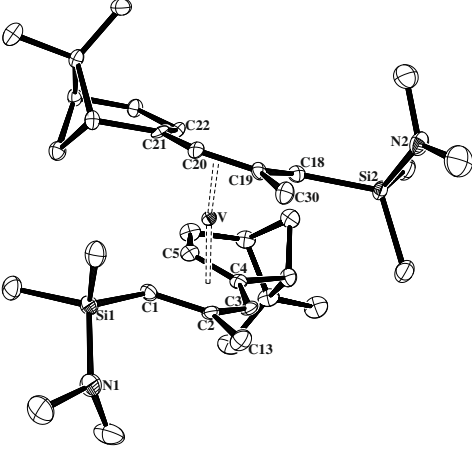
Strukturname	ann93	Summenformel	$C_{38}H_{68}N_2Si_2Ti$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	657.02	
Habitus, Farbe	irregulär, grün	Volumen [\AA^3]	1937.30(10)	
Kristallgröße [mm^3]	0.12 x 0.10 x 0.02	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 20.3829(6)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 9.3659(2)$	$\beta = 118.629(4)$
Raumgruppe	$C2$		$c = 11.5616(4)$	$\gamma = 90$
		Z	2	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.126	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.648	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.36–75.78	
		gem. Reflexe	52766	
		unabh. Reflexe	4028 [$R(\text{int}) = 0.0492$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0253	
		$wR2$	0.0675	
		GoF mit F^2	1.080	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.197/–0.272	
		Flack Parameter	–0.003(4)	

8a-Ti

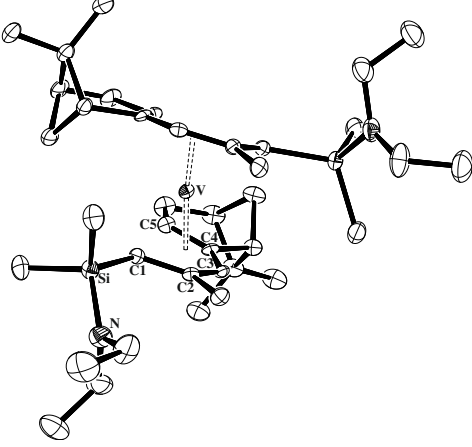
Strukturname	ann97	Summenformel	$C_{36}H_{64}N_2Si_2Ti$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	628.97	
Habitus, Farbe	Plättchen, grün	Volumen [\AA^3]	3679.05(10)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.12 x 0.04	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 21.2259(4)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 10.79382(10)$	$\beta = 112.320(2)$
Raumgruppe	$C2$		$c = 17.3587(3)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.136	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.769	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.29–75.57	
		gem. Reflexe	42129	
		unabh. Reflexe	7520 [$R(\text{int}) = 0.0453$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0286	
		$wR2$	0.0741	
		GoF mit F^2	1.017	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.316/–0.317	
		Flack Parameter	–0.001(4)	

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

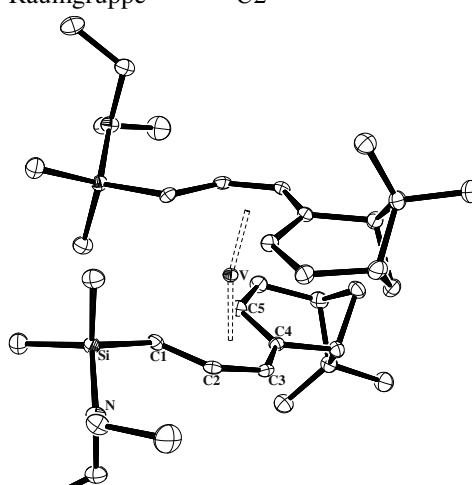
7a-V

Strukturname	ann42	Summenformel	$C_{34}H_{60}N_2Si_2V$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	603.96	
Habitus, Farbe	Pättchen, olivgrün	Volumen [\AA^3]	5095.1(5)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.18 x 0.02	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 11.1429(5)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	trigonal		$b = 11.1429(5)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P3_121$		$c = 47.384(4)$	$\gamma = 120$
		Z	6	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.181	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.283	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.58–79.49	
		gem. Reflexe	67872	
		unabh. Reflexe	7149 [R(int) = 0.1130]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0521	
		wR2	0.1027	
		GoF mit F^2	1.098	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.493/–0.704	
		Flack Parameter	0.014(6)	

8a-V

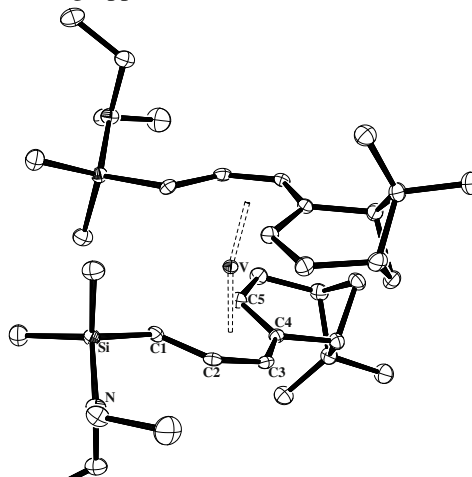
Strukturname	ann34	Summenformel	$C_{38}H_{68}N_2Si_2V$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	660.06	
Habitus, Farbe	Plättchen, grün	Volumen [\AA^3]	1928.3(5)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.15 x 0.03	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 20.253(3)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 9.3776(9)$	$\beta = 118.80(2)$
Raumgruppe	$C2$		$c = 11.5863(18)$	$\gamma = 90$
		Z	2	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.137	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.346	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.20–29.33	
		gem. Reflexe	21171	
		unabh. Reflexe	4755 [R(int) = 0.0791]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0474	
		wR2	0.0871	
		GoF mit F^2	1.044	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.441/–0.356	
		Flack Parameter	–0.03(2)	

8c-V

Strukturname	ann43	Summenformel	$C_{36}H_{64}N_2Si_2V$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	632.01	
Habitus, Farbe	irregulär, olivgrün	Volumen [\AA^3]	3654.27(12)	
Kristallgröße [mm^3]	0.2 x 0.10 x 0.03	Zelldimensionen [\AA°]	a = 21.1726(4)	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		b = 10.8238(2)	$\beta = 112.341(2)$
Raumgruppe	C2		c = 17.2399(3)	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.149	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.072	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.31–77.03	
		gem. Reflexe	84805	
		unabh. Reflexe	7473 [R(int) = 0.0434]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0251	
		wR2	0.0646	
		GoF mit F^2	1.021	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.188/–0.383	
		Flack Parameter	0.003(3)	

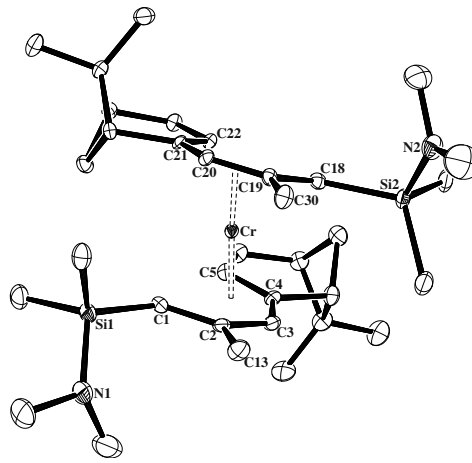
Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

8c-V

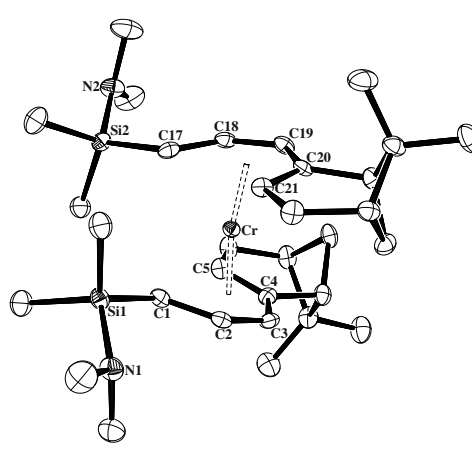
Strukturname	ann43	Summenformel	$C_{36}H_{64}N_2Si_2V$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	632.01	
Habitus, Farbe	irregulär, olivgrün	Volumen [\AA^3]	3654.27(12)	
Kristallgröße [mm^3]	0.2 x 0.10 x 0.03	Zelldimensionen [\AA°]	a = 21.1726(4)	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		b = 10.8238(2)	$\beta = 112.341(2)$
Raumgruppe	C2		c = 17.2399(3)	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.149	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.072	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.31–77.03	
		gem. Reflexe	84805	
		unabh. Reflexe	7473 [R(int) = 0.0434]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0251	
		wR2	0.0646	
		GoF mit F^2	1.021	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.188/–0.383	
		Flack Parameter	0.003(3)	

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

7a-Cr

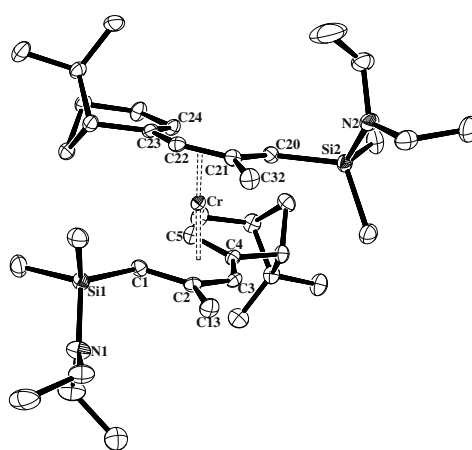
Strukturname	ann37	Summenformel	$C_{34}H_{60}CrN_2Si_2$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	605.02	
Habitus, Farbe	prismatisch, grün	Volumen [\AA^3]	5096.9(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.10 x 0.05	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 11.1701(3)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	trigonal		$b = 11.1701(3)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P3_121$		$c = 47.1697(12)$	$\gamma = 120$
		Z	6	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.183	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.612	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.57–77.60	
		gem. Reflexe	167247	
		unabh. Reflexe	7041 [R(int) = 0.0783]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0401	
		wR2	0.0858	
		GoF mit F^2	1.071	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.843/–0.453	
		Flack Parameter	0.012(4)	

7c-Cr

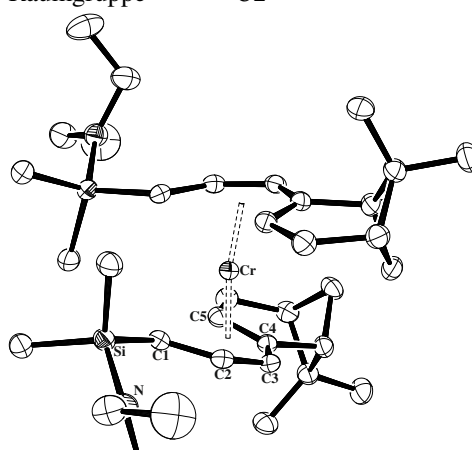
Strukturname	ann40	Summenformel	$C_{32}H_{56}CrN_2Si_2$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	576.97	
Habitus, Farbe	prismatisch, grün	Volumen [\AA^3]	3278.72(18)	
Kristallgröße [mm^3]	0.10 x 0.05 x 0.03	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 12.8435(4)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 11.4810(4)$	$\beta = 93.430(3)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 22.2751(7)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.169	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.721	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	3.45–75.79	
		gem. Reflexe	106996	
		unabh. Reflexe	13282 [R(int) = 0.0844]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0376	
		wR2	0.0843	
		GoF mit F^2	1.035	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.612/–0.441	
		Flack Parameter	0.004(3)	

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

8a-Cr

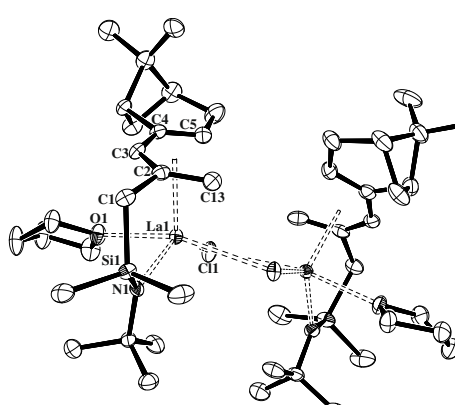
Strukturname	ann31	Summenformel	$C_{38}H_{68}CrN_2Si_2$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	661.12	
Habitus, Farbe	prismatisch, grün	Volumen [\AA^3]	7711.66(8)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.10 x 0.05	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 13.11040(6)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	tetragonal		$b = 13.11040(6)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P4_12_12$		$c = 44.8658(4)$	$\gamma = 90$
		Z	8	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.139	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.221	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	3.51–75.76	
		gem. Reflexe	164048	
		unabh. Reflexe	8019 [$R(\text{int}) = 0.0454$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0268	
		$wR2$	0.0684	
		GoF mit F^2	1.038	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.185/–0.366	
		Flack Parameter	0.006(3)	

8c-Cr

Strukturname	ann33	Summenformel	$C_{36}H_{64}CrN_2Si_2$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	633.07	
Habitus, Farbe	irregulär, grün	Volumen [\AA^3]	1837.6(2)	
Kristallgröße [mm^3]	0.12 x 0.06 x 0.03	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 19.0012(12)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 10.2756(5)$	$\beta = 119.646(9)$
Raumgruppe	$C2$		$c = 10.8293(8)$	$\gamma = 90$
		Z	2	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.144	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.359	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	4.70–75.80	
		gem. Reflexe	20321	
		unabh. Reflexe	3739 [$R(\text{int}) = 0.0442$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0285	
		$wR2$	0.0759	
		GoF mit F^2	1.079	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.231/–0.375	
		Flack Parameter	–0.004(3)	

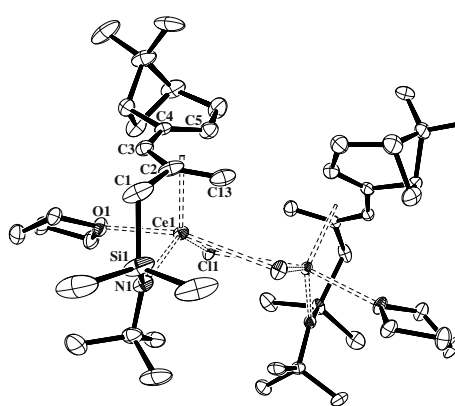
Offene Constrained Geometry Komplexe

9a-La-Cl

Strukturname	ann62	Summenformel	$C_{48.50}H_{88}Cl_2La_2N_2O_2Si_2$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	1136.11	
Habitus, Farbe	prismatisch, hellgelb	Volumen [\AA^3]	11166.8(5)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.08 x 0.06	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.3514(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 32.8152(9)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 32.8740(8)$	$\gamma = 90$
		Z	8	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.352	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.683	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.23–27.10	
		gem. Reflexe	238307	
		unabh. Reflexe	24593 [R(int) = 0.1040]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0389	
		wR2	0.0686	
		GoF mit F^2	1.055	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.068/–0.547	
		Flack Parameter	–0.013(8)	

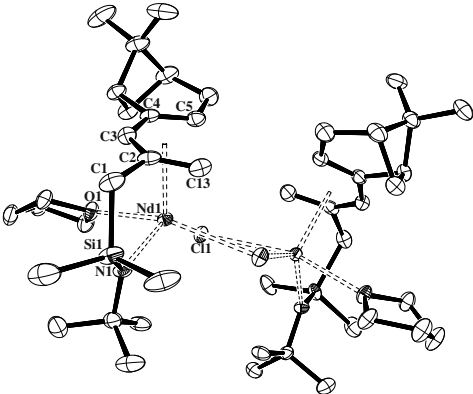
Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen sowie einem Pentanmolekül in der asymmetrischen Einheit.

9a-Ce-Cl

Strukturname	ann86	Summenformel	$C_{50}H_{90}Ce_2Cl_2N_2O_3Si_2$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	1174.56	
Habitus, Farbe	blockförmig, orange	Volumen [\AA^3]	11154.1(4)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.20 x 0.20	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.4109(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 32.6910(7)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 32.7731(8)$	$\gamma = 90$
		Z	8	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.399	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.789	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.24–30.20	
		gem. Reflexe	255482	
		unabh. Reflexe	31597 [R(int) = 0.0922]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0372	
		wR2	0.0637	
		GoF mit F^2	1.119	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.898/–0.805	
		Flack Parameter	–0.017(6)	

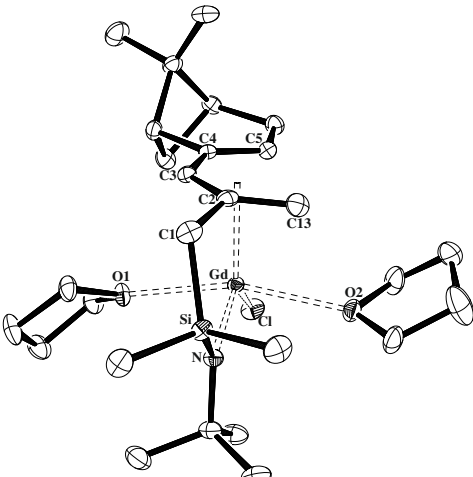
Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen sowie einem THF-Molekül in der asymmetrischen Einheit. In dem nicht dargestellten Molekül ist das koordinierte THF-Molekül ungeordnet.

9a-Nd-Cl

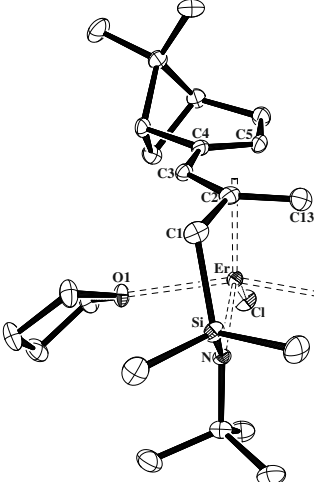
Strukturname	ann81	Summenformel	$C_{48.50}H_{88}Cl_2N_2Nd_2O_2Si_2$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	1146.77
Habitus, Farbe	irregulär, orange	Volumen [\AA^3]	11045.83(18)
Kristallgröße [mm^3]	0.12 x 0.08 x 0.06	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.35383(10) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 32.6341(7) \quad \beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 32.6909(3) \quad \gamma = 90$
		Z	8
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.379
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	15.745
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	1.54184
		Thetabereich [$^\circ$]	3.83–75.76
		gem. Reflexe	214967
		unabh. Reflexe	22837 [R(int) = 0.0567]
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0266
		wR2	0.0641
		GoF mit F^2	1.038
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.622/–0.819
		Flack Parameter	–0.0040(14)

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

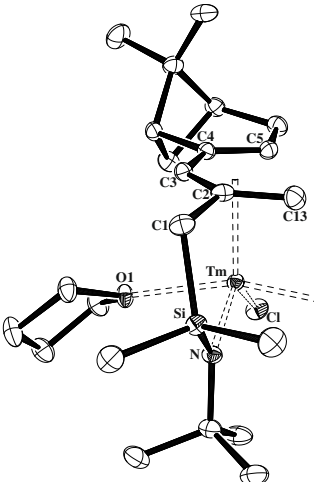
9a-Gd-Cl

Strukturname	ann83	Summenformel	$C_{27}H_{49}ClGdNO_2Si$
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	640.46
Habitus, Farbe	irregulär, farblos	Volumen [\AA^3]	2912.49(14)
Kristallgröße [mm^3]	0.25 x 0.20 x 0.20	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.5089(3) \quad \alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 13.8411(4) \quad \beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 20.0233(5) \quad \gamma = 90$
		Z	4
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.461
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.433
		Temperatur [K]	100(2)
		Wellenlänge [\AA]	0.71073
		Thetabereich [$^\circ$]	2.19–30.91
		gem. Reflexe	80282
		unabh. Reflexe	8743 [R(int) = 0.0603]
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0246
		wR2	0.0446
		GoF mit F^2	1.061
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.917/–0.813
		Flack Parameter	–0.018(6)

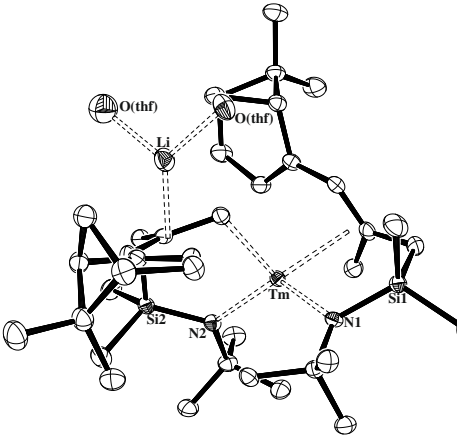
9a-Er-Cl

Strukturname	ann84	Summenformel	$C_{27}H_{49}ClErNO_2Si$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	650.47	
Habitus, Farbe	Plättchen, hellorange	Volumen [\AA^3]	2881.78(16)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.20 x 0.04	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.4998(3)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 13.7441(5)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 19.9694(6)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.499	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	3.069	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.19–30.96	
		gem. Reflexe	78920	
		unabh. Reflexe	8698 [$R(\text{int}) = 0.0614$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0278	
		$wR2$	0.0539	
		GoF mit F^2	1.076	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.330/–0.791	
		Flack Parameter	–0.026(6)	

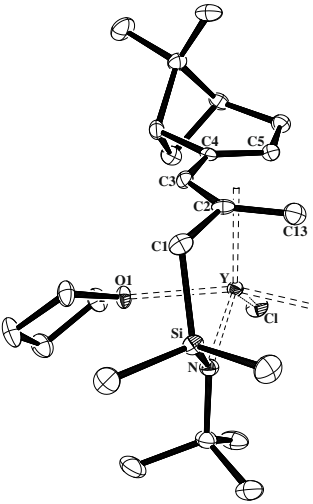
9a-Tm-Cl

Strukturname	ann87	Summenformel	$C_{27}H_{49}ClTmNO_2Si$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	652.14	
Habitus, Farbe	irregulär, orange	Volumen [\AA^3]	2879.582(17)	
Kristallgröße [mm^3]	0.12 x 0.10 x 0.05	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.50550(4)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 13.74056(5)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 19.94840(7)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.504	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	7.189	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	3.19–75.76	
		gem. Reflexe	107316	
		unabh. Reflexe	5978 [$R(\text{int}) = 0.0464$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0210	
		$wR2$	0.0516	
		GoF mit F^2	1.036	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.436/–1.1051	
		Flack Parameter	–0.025(6)	

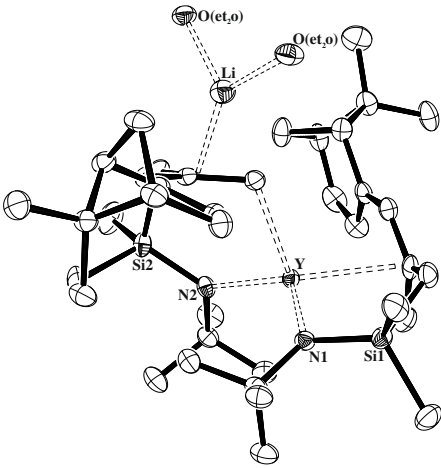
9a-Tm-Cl*

Strukturname	ann22	Summenformel	$C_{46}H_{83.23}LiN_2O_2Si_2Tm$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	928.42	
Habitus, Farbe	irregulär, hellgelb	Volumen [\AA^3]	2473.40(12)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.20 x 0.12	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 12.0786(4)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	monoklin		$b = 17.3396(4)$	$\beta = 112.985(3)$
Raumgruppe	$P2_1$		$c = 12.8282(3)$	$\gamma = 90$
		Z	2	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.247	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.877	
		Temperatur [K]	293(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.18–30.94	
		gem. Reflexe	64462	
		unabh. Reflexe	14333 [R(int) = 0.0412]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0255	
		wR2	0.0493	
		GoF mit F^2	1.055	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.804/–0.422	
		Flack Parameter	–0.023(4)	

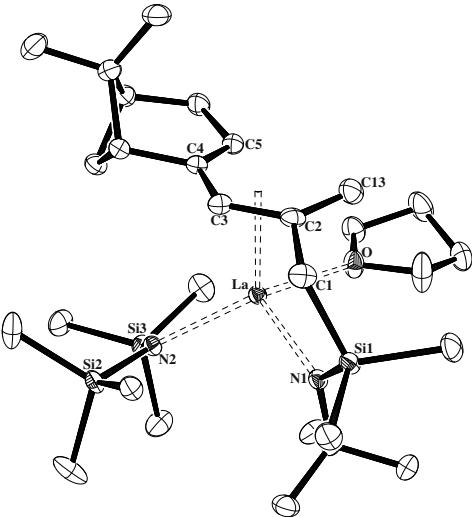
9a-Y-Cl

Strukturname	ann13	Summenformel	$C_{27}H_{49}ClNO_2SiY$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	572.12	
Habitus, Farbe	prismatisch, hellgelb	Volumen [\AA^3]	2898.45(16)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.20 x 0.12	Zelldimensionen [\AA°]	$a = 10.5107(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 13.7872(5)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 20.0013(7)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.311	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.169	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.19–30.03	
		gem. Reflexe	59999	
		unabh. Reflexe	8346 [R(int) = 0.0697]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0358	
		wR2	0.0602	
		GoF mit F^2	1.030	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.416/–0.346	
		Flack Parameter	–0.023(3)	

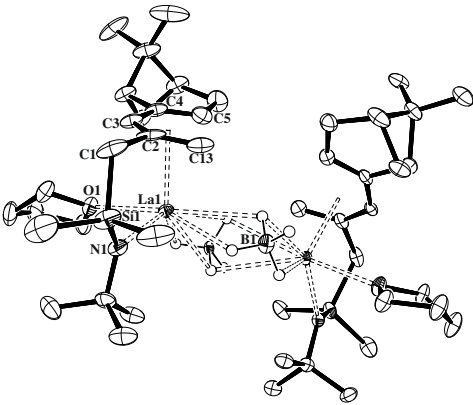
9a-Y-Cl*

Strukturname	ann24	Summenformel	$C_{50}H_{96}LiN_2O_3Si_2Y$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	925.32	
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos	Volumen [\AA^3]	5457.94(17)	
Kristallgröße [mm^3]	0.2 x 0.1 x 0.05	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 11.2977(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 20.1961(4)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 23.9206(4)$	$\gamma = 90$
		Z	4	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.126	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.203	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	1.54184	
		Thetabereich [$^\circ$]	3.70–75.95	
		gem. Reflexe	129820	
		unabh. Reflexe	11334 [$R(\text{int}) = 0.0399$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0210	
		$wR2$	0.0531	
		GoF mit F^2	1.051	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.650/–0.386	
		Flack Parameter	–0.021(5)	

9a-La-HMDS

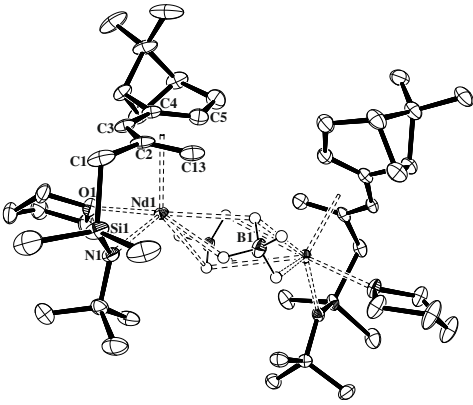
Strukturname	ann82	Summenformel	$C_{29}H_{59}LaN_2OSi_3$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	674.96	
Habitus, Farbe	irregulär, farblos	Volumen [\AA^3]	881.91(3)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.20 x 0.15	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 8.5260(2)$	$\alpha = 113.227(2)$
Kristallsystem	triklin		$b = 10.3800(2)$	$\beta = 96.353(2)$
Raumgruppe	$P1$		$c = 11.2223(2)$	$\gamma = 99.786(2)$
		Z	1	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.271	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.335	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.20–30.81	
		gem. Reflexe	100101	
		unabh. Reflexe	10202 [$R(\text{int}) = 0.0340$]	
		$R1$ mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0180	
		$wR2$	0.0419	
		GoF mit F^2	1.085	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	1.130/–0.412	
		Flack Parameter	–0.022(4)	

9a-La-BH₄

Strukturname	ann75	Summenformel	$C_{48.50}H_{96}B_2La_2N_2O_2Si_2$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	1094.89	
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb	Volumen [\AA^3]	11271.9(4)	
Kristallgröße [mm^3]	0.22 x 0.12 x 0.10	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.4330(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 32.8541(8)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 32.8850(7)$	$\gamma = 90$
		Z	8	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.290	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.572	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.23–30.21	
		gem. Reflexe	334988	
		unabh. Reflexe	32213 [R(int) = 0.1012]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0407	
		wR2	0.0655	
		GoF mit F^2	1.064	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.795/–0.504	
		Flack Parameter	–0.026(7)	

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

9a-Nd-BH₄

Strukturname	ann76	Summenformel	$C_{48.50}H_{96}B_2N_2Nd_2O_2Si_2$	
Strukturlösung	Dr. M. Freytag	Molekulargewicht	1105.55	
Habitus, Farbe	prismatisch, orange	Volumen [\AA^3]	11166.0(3)	
Kristallgröße [mm^3]	0.20 x 0.18 x 0.15	Zelldimensionen [$\text{\AA}/^\circ$]	$a = 10.4296(2)$	$\alpha = 90$
Kristallsystem	orthorhombisch		$b = 32.6815(4)$	$\beta = 90$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$		$c = 32.7588(2)$	$\gamma = 90$
		Z	8	
		Dichte (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.315	
		Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.917	
		Temperatur [K]	100(2)	
		Wellenlänge [\AA]	0.71073	
		Thetabereich [$^\circ$]	2.24–30.08	
		gem. Reflexe	342738	
		unabh. Reflexe	31819 [R(int) = 0.0516]	
		R1 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	0.0244	
		wR2	0.0460	
		GoF mit F^2	1.098	
		Restelektronendichte $\Delta\rho$ [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.670/–0.343	
		Flack Parameter	–0.030(4)	

Kommentar: Die Verbindung kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.